



**Titre:** Traitement des sols contaminés aux hydrocarbures C10-C50 et aux métaux lourds Cu, Pb, Zn  
Title:

**Auteur:** François Picard  
Author:

**Date:** 2015

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Picard, F. (2015). Traitement des sols contaminés aux hydrocarbures C10-C50 et aux métaux lourds Cu, Pb, Zn [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1987/>  
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/1987/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** Jamal Chaouki, & Davit Zargarian  
Advisors:

**Programme:** Génie chimique  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

TRAITEMENT DES SOLS CONTAMINÉS AUX HYDROCARBURES C10-C50  
ET AUX MÉTAUX LOURDS CU PB ZN

FRANÇOIS PICARD

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR  
(GÉNIE CHIMIQUE)

DÉCEMBRE 2015

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

TRAITEMENT DES SOLS CONTAMINÉS AUX HYDROCARBURES C10-C50 ET AUX  
MÉTAUX LOURDS CU PB ZN

présentée par : PICARD François

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. FAVIS Basil, Ph. D, président

M. CHAOUKI Jamal, Ph. D, membre et directeur de recherche

M. ZARGARIAN Davit, Ph. D, membre et co-directeur de recherche

M. SAMSON Réjean, Ph. D, membre

M. MERCIER Guy, Ph. D, membre externe

## REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de recherche, Jamal Chaouki, pour sa patience pendant les 6 années qu'ont duré mes études supérieures à Polytechnique et pour son encouragement à persévérer aux études supérieures malgré les difficultés. L'encadrement de Jamal a été très utile dans mon cheminement professionnel. Avec lui, j'ai appris à être autonome, à mieux gérer mon temps, à cibler mes objectifs de carrière et de recherche, à prendre l'initiative et à être créatif.

Je remercie bien sûr la compagnie Signaterre Environnement et en particulier le directeur général, Samuel Roger, pour avoir rendu ce projet de recherche possible et pour avoir cru en la poursuite de ce projet de recherche qui au départ ne devait durer que quelques semaines.

Je remercie également la compagnie Seneca Experts-Conseils pour le prêt d'équipements et pour l'encadrement technique dont j'ai pu profiter au cours des 4 dernières années de mon doctorat.

## RÉSUMÉ

Cette thèse de doctorat présente les travaux réalisés au cours de mes études supérieures à Polytechnique de Montréal. Ces travaux portent sur la remédiation des sols contaminés aux huiles lourdes (C10-C50) et aux métaux lourds Cu, Pb et Zn. Ce projet de recherche s'est concentré sur le développement de nouvelles techniques de remédiation des sols contaminés aux C10-C50 et aux Cu, Pb et Zn.

La 1<sup>ère</sup> partie de ce projet a porté sur l'oxydation d'un sol contaminé aux C10-C50 par une solution d'hypochlorite de calcium (NaClO) assistée ou non par du CO<sub>2</sub>. Selon les résultats, le NaClO sans CO<sub>2</sub> n'est pas efficace pour oxyder les contaminants aliphatiques sur la plage C10-C50. Le CO<sub>2</sub> est requis pour abaisser le pH de la solution d'oxydation et ainsi accroître le potentiel d'oxydation du composant actif de l'eau de javel, l'acide hypochloreux (HClO). Les résultats sont présentés afin d'avoir un portrait pratique de cette réaction d'oxydation.

La 2<sup>e</sup> partie de ce projet a porté sur l'extraction des Cu, Pb et Zn de sols faiblement contaminés par une solution comprenant un chélateur tampon synthétique. Un chélateur tampon est un extractant organique qui porte à la fois des fonctionnalités acide et basique. Ce chélateur synthétique (NTA.3EDA) est le produit de neutralisation de l'acide nitrilotriacétique (NTA) commercial avec l'éthylènediamine (EDA). Dans l'ensemble, la sélectivité du NTA.3EDA est au moins 5 fois plus grande que celle du NTA pour un rendement d'extraction similaire pour un sol peu contaminé.

La 3<sup>e</sup> partie de ce projet a porté sur le traitement des sols ayant une contamination mixte C10-C50 et métaux lourds. Plus spécifiquement, cette partie du projet s'est concentrée sur l'amélioration du procédé d'oxydation par le NaClO dans une optique de procédé commun pour la remédiation des C10-C50 et des métaux lourds. Ce procédé utilise une solution de NaClO enrichie avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour accroître la disponibilité des contaminants au traitement de remédiation. Ce faisant, la quantité requise de chélateur ou d'oxydant pour une décontamination donnée est réduite et la résistance du sol au traitement de remédiation est de beaucoup réduite.

## ABSTRACT

This Ph.D thesis summarizes the work performed over the course of my graduate studies at Polytechnique de Montréal. This work was on the remediation of heavy-oil and heavy-metal contaminated soils. More specifically, this research project explored new remediation techniques for petroleum and heavy-metal contaminated soils.

The 1<sup>st</sup> part of this project concerned the investigation of the CO<sub>2</sub>-assisted oxidation of a heavy-oil contaminated soil by sodium hypochlorite (NaClO). In these results, NaClO with no CO<sub>2</sub> was inefficient to oxidize aliphatic contaminants in the C10-C50 range. CO<sub>2</sub> was required to lower the oxidation pH and thus to increase the oxidation potential of the active bleach component, hypochlorous acid (HClO). The results are shown with the intent to focus on the practical aspects of this oxidation reaction.

The 2<sup>nd</sup> part of this project concerned the extraction of heavy metals from contaminated soils by a solution comprising a buffered chelant. A buffered chelant is an extractant bearing acid and base functionalities. This buffered chelant (NTA.3EDA) was the neutralization product of commercial nitrilotriacetic acid (NTA) with ethylenediamine (EDA). Overall, the NTA.3EDA extraction yield for a soil with a low heavy metal content was similar to the commercial NTA extraction yield. However, the NTA.3EDA leaching selectivity for heavy metals was increased at least 5-fold for a weakly contaminated soil.

The 3<sup>rd</sup> part of this project concerned the treatment of soils contaminated with both petroleum components and heavy metals. More specifically, this part of the project focused on improving the NaClO oxidation process and developing a common process that contributes to both the petroleum and heavy metal soil remediation. This process uses a NaClO oxidative solution enriched with sodium hydroxide (NaOH) to increase the contaminants availability to the remediation treatment. By doing so, the chelant or oxidant quantity required for a given decontamination is lowered and the remediation cost brought closer to an economical value.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT .....	V
TABLE DES MATIÈRES .....	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES FIGURES.....	XII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XIV
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte .....	1
1.1.1 Niveaux de contamination.....	1
1.1.2 Objectifs de décontamination.....	3
1.2 Objectifs de la recherche .....	4
1.2.1 Objectif de recherche principal .....	4
1.2.2 Objectifs de recherche secondaires .....	5
1.3 Sols contaminés utilisés .....	5
CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE .....	8
2.1 Traitement des sols contaminés aux hydrocarbures .....	11
2.1.1 Extraction liquide-liquide (ELL).....	11
2.1.2 Lavage par des surfactants .....	12
2.1.3 Oxydation chimique .....	13
2.1.4 Dégradation biologique .....	17
2.1.5 Désorption thermique.....	19

2.2	Science des sols et traitement des eaux .....	21
2.2.1	Science des sols .....	21
2.2.2	Traitement des eaux .....	22
2.3	Traitement des sols contaminés aux métaux lourds .....	24
2.3.1	Extraction des métaux lourds par un acide fort .....	25
2.3.2	Extraction des métaux lourds par des chélateurs .....	26
2.3.3	Lixiviation ammoniacale .....	28
2.3.4	Lixiviation biologique .....	28
2.3.5	Phytoextraction .....	29
CHAPITRE 3	DÉMARCHE DU TRAVAIL DE RECHERCHE .....	30
3.1	Hypothèses de recherche .....	30
3.2	Méthode expérimentale .....	31
3.3	Procédure expérimentale .....	31
3.4	Organisation des articles .....	32
CHAPITRE 4	: ARTICLE 1 : SODIUM HYPOCHLORITE OXIDATION OF PETROLEUM ALIPHATIC CONTAMINANTS IN CALCAREOUS SOILS .....	34
4.1	Présentation de l'article .....	34
4.2	Abstract .....	35
4.3	Introduction .....	36
4.4	Theoretical background .....	38
4.4.1	Interference of Ca in the oxidation of soil content .....	38
4.4.2	NaClO non-catalytic oxidation of substituted substrates .....	38
4.4.3	NaClO catalytic oxidation of saturated substrates .....	39
4.4.4	Organochloride formation potential .....	39
4.5	Experimental .....	40



4.5.1	Materials.....	40
4.5.2	Soil washing experiments.....	40
4.5.3	Soil neutralisation experiments .....	41
4.5.4	Analysis performed by external accredited laboratories .....	41
4.6	Results and discussion.....	44
4.6.1	Influence of CO <sub>2</sub> acidity on the oxidation yield.....	44
4.6.2	Influence of reaction time and of a soil pre-treatment on the oxidation yield .....	46
4.6.3	Influence of the NaClO dosage on the oxidation yield .....	47
4.7	Experimental difficulties .....	47
4.7.1	Soil sample ageing .....	47
4.7.2	Mass balance on Cl and organochloride formation.....	48
4.8	Conclusion.....	49
4.9	Acknowledgements .....	49
CHAPITRE 5 : ARTICLE 2 : SELECTIVE EXTRACTION OF COPPER, LEAD AND ZINC FROM A CALCIUM-RICH CONTAMINATED SOIL BY A MODIFIED NTA .....		53
5.1	Présentation de l'article .....	53
5.2	Abstract .....	54
5.3	Introduction .....	55
5.4	Theoretical background.....	56
5.4.1	Heavy metal speciation in soil .....	56
5.4.2	Formation of chelates .....	57
5.5	Experimental .....	57
5.5.1	Materials.....	57
5.5.2	Soil washing experiments.....	59
5.5.3	NTA.3EDA synthesis.....	59

5.5.4	Heavy metal analysis.....	60
5.6	Results and discussion.....	61
5.6.1	Unmodified soil leaching with NTA.....	61
5.6.2	Unmodified soil leaching with NTA.3EDA.....	62
5.6.3	NTA.3EDA leaching of Ca(OH) <sub>2</sub> neutralized soil .....	64
5.6.4	NTA.3EDA leaching of NaClO-oxidized soil .....	65
5.7	Conclusion.....	67
5.8	Acknowledgements .....	67
CHAPITRE 6 TRAITEMENT NACLO / NAOH POUR LA REMÉDIATION DE VRAIS SOLS CONTAMINÉS AUX CU PB ZN OU AUX C10-C50 .....		71
6.1	Cadre des travaux de recherche.....	71
6.2	Méthodologie .....	72
6.2.1	Sols utilisés.....	72
6.2.2	Expériences d'oxydation menées en autoclave .....	72
6.2.3	Expériences de chélation menées en autoclave.....	72
6.2.4	Expériences menées en lit semi-fluidisé .....	72
6.3	Résultats et discussion.....	73
6.3.1	Résistance du sol à l'oxydation.....	73
6.3.2	Oxydation et désorption de la matière organique par le NaClO / NaOH.....	74
6.3.3	Prétraitement d'oxydation avant la chélation.....	75
CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE .....		80
7.1	Principales innovations .....	80
7.2	ELL en présence d'eau dans le sol .....	80
7.3	Extraction des Cu Pb Zn par une saumure NaCl / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dilué.....	81
7.4	Génération de NaClO en continu .....	82

CHAPITRE 8	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS .....	85
8.1	Conclusion.....	85
8.2	Recommandations .....	86
LISTE DE RÉFÉRENCES.....		87

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1: Niveaux de contamination des sols pour les hydrocarbures aliphatiques et pour certains métaux lourds selon le ministère de l'environnement du Québec (MENV).....	2
Tableau 1-2: Contamination et caractéristiques principales des sols contaminés aux C10-C50 utilisés pour ce projet de recherche. ....	6
Tableau 2-1: Principaux avantages et désavantages des traitements existants pour les sols contaminés avec des composés pétroliers. ....	9
Tableau 2-2: Principaux avantages et désavantages des traitements existants pour les sols contaminés aux métaux lourds. ....	10
Tableau 2-3: Propriétés physiques des hydrocarbures C10-C50 en fonction de leur dénomination générique .....	11
Tableau 2-4: Constantes de stabilité pour le NTA, EDTA et DTPA avec un seul métal en solution à 20°C en solution diluée (force ionique : 0.1). ....	27
Tableau 4-1: Soil A main characteristics. ....	43
Tableau 5-1: Composition of the contaminated soil A (sifted 80-315 $\mu\text{m}$ ) and soil B (sifted 0-2.5 mm). The metal content shown is for a 25 g soil sample as used in the experiments.....	58

## LISTE DES FIGURES

Figure 2-1: Schéma de fonctionnement de la biopile (Cyr, 1994) .....	18
Figure 2-2: Réactions d'équilibre lors de la chélation du Ca par le NTA.....	26
Figure 3-1: Séchage et tamisage d'une chaudière de sol. ....	32
Figure 3-2: Lorsque la chaudière de sol est très hétérogène, homogénéisation d'un lot de sol (environ 100 g) et pesage de 25 g ou 50 g de sol par expérience. Prise d'un échantillon du lot homogène. ....	32
Figure 4-1: Influence of a CO <sub>2</sub> overhead on soil A residual C10-C50 concentration. All experiments have been performed the same month over a 2-h reaction time on 25 g of soil A and with the same NaClO supply.....	50
Figure 4-2: Influence of a CO <sub>2</sub> overhead, reaction time and lime soil neutralization on soil A residual C10-C50 concentration. All corresponding experiments have been performed the same month over the same reaction time (2 to 16 h) on 25 g of soil A and with the same NaClO supply. ....	51
Figure 4-3: Influence of the NaClO initial concentration with a CO <sub>2</sub> overhead on soil A residual C10-C50 concentration. All reactions have been realized during the same month over a 2-h reaction time on 25 g of soil A and with the same NaClO supply. ....	52
Figure 5-1: Iron and heavy metal leachate content extracted by NTA leaching on soil A as a function of leaching temperature with and without a CO <sub>2</sub> overhead for a 2-h reaction time.	68
Figure 5-2: Iron and heavy metal leachate content produced by various neutralized NTA leaching on soil B at 25°C for a 2-h reaction time.....	69
Figure 5-3: Iron and heavy metal leachate content resulting from NTA.3EDA leaching on soil A as a function of leaching temperature and CO <sub>2</sub> overhead for a 2-h reaction time. ....	70
Figure 6-1: Montage expérimental du lit semi-fluidisé pour les réactions d'oxydation ou de chélation. Les conditions expérimentales sont 50 g de sol, un ratio L : S de 3.0 à 3.5 et une réaction à température pièce.....	76

- Figure 6-2: Rendement d'oxydation d'un lot homogénéisé de sol B C10-C50 par la réaction d'oxydation du  $\text{NaClO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{KMnO}_4$  en mode cuvée à  $25^\circ\text{C}$  pour un temps de réaction de 2 h à 10 h. ....77
- Figure 6-3: Rendement d'oxydation du sol B C10-C50 par la réaction d'oxydation du  $\text{NaClO}$  suivant un traitement au  $\text{NaOH}$ . Les 1er et 3e crochets correspondent aux réactions d'oxydation menées dans l'autoclave à  $25^\circ\text{C}$  pour un temps de réaction de 1.5-2 h. Le 2e crochet correspond aux réactions alternées  $\text{NaOH}$  sans  $\text{CO}_2$  /  $\text{NaClO}$  avec  $\text{CO}_2$  dans le lit semi-fluidisé. ....78
- Figure 6-4: Effet de l'oxydation par le  $\text{NaClO-CO}_2$  comme prétraitement à la chélation par le NTA ou le  $\text{NTAx3EDA}$  sur le sol C Cu Pb Zn. ....79
- Figure 7-1: Effet de l'eau du rendement des C10-C50 des solvants acétone et hexane sur 2 sols contaminés. Toutes les expériences ont été menées sur 100 g de sol à  $25^\circ\text{C}$  avec 250 – 400 ml de solution de lavage et pour une durée entre 1 h et 4 h. ....83
- Figure 7-2: Effect of the leachant dosage on the heavy metal leachate content produced by  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  leaching on soil C for a 2-h leaching reaction at  $25^\circ\text{C}$ . The leachant solution is a 1.2 wt%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / 20-wt%  $\text{NaCl}$  brine. ....84

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

La liste des sigles et abréviations présente, dans l'ordre alphabétique, les sigles et abréviations utilisés dans le mémoire ou la thèse ainsi que leur signification. En voici quelques exemples :

AA	Acide acétique
As	Arsenic
C10-C50	Hydrocarbures aliphatiques comprenant entre 10 et 50 carbones
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
CMM	Communauté Métropolitaine de Montréal
Cr	Chrome
Cu	Cuivre
ELL	Extraction liquide-liquide
FA	Acide fumarique
KMnO <sub>4</sub>	Permanganate de potassium
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peroxyde d'hydrogène
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide sulfurique
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HCl	Acide hydrochlorhydrique
Hg	Mercure
HNO <sub>3</sub>	Acide nitrique
LEQ	Loi sur l'environnement du Québec
MENV	Ministère de l'environnement
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Persulfate de sodium

Ni	Nickel
NTA	acide nitrilotriacétique
NTA.3EDA	acide nitrilotriacétique x 3 éthylènediamine
Pb	Pb
TPH	Total des hydrocarbures pétroliers
Zn	Zn



## **CHAPITRE 1 INTRODUCTION**

### **1.1 Contexte**

Le contexte de ce projet de recherche est le développement d'un procédé efficace de remédiation des sols contaminés. Les sols contaminés sont les sols collectés en surface de terrains ayant hébergés des activités industrielles comportant un risque environnemental. Ces activités sont listées dans la loi sur l'environnement du Québec (LEQ).

L'incitatif derrière ce projet de recherche est grand. Seulement dans l'Est de l'île de Montréal, il y a 8.5 millions de m<sup>2</sup> de sols contaminés dont le coût de décontamination est estimé à 350-500 M\$ (rapport de la Chambre de commerce de l'Est de Montréal (CCEM), 2013). La décontamination de ces terrains libérerait sur l'île un potentiel recherché de développement industriel, commercial et résidentiel.

#### **1.1.1 Niveaux de contamination**

À l'heure actuelle, la réglementation du ministère de l'environnement du Québec (MENV) exige, s'il y a présence de contaminants, que les sols soient traités jusqu'à l'atteinte d'un niveau de contamination déterminé. Ces niveaux de contamination sont présentés au tableau 1-1.

Tableau 1-1: Niveaux de contamination des sols pour les hydrocarbures aliphatiques et pour certains métaux lourds selon le ministère de l'environnement du Québec (MENV).

Niveaux de contamination	Niveau A	Niveau B	Niveau C	Niveau D
Hydrocarbures				
C10-C50	300	700	3500	10000
Métaux				
Cu	40	100	500	2500
Pb	50	500	1000	5000
Zn	110	500	1500	7500

Notes :

Niveau A : annexe II, politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés, gouv. du Québec, nov. 2014.

Niveau B : annexe I, règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains, gouv. du Québec, nov. 2014.

Niveau C : annexe II, règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains, gouv. du Québec, nov. 2014.

Niveau D : annexe I, règlement sur l'enfouissement des sols contaminés, gouv. du Québec, nov. 2014.

Les points suivants résument la réglementation présentée au tableau 1-1 :

- Le niveau A correspond grosso modo à la limite de détection des contaminants par les techniques d'analyse approuvées. Ce niveau est assimilé à la teneur de fond des sols.
- S'il y a présence de contamination, les terrains servant à construire l'assiette des routes doivent être décontaminés au niveau B.
- S'il y a présence de contamination, les terrains industriels et commerciaux doivent être décontaminés au niveau C.
- Les sols dont le niveau de contamination a été réduit à B ou C peuvent être remis dans leur lieu d'origine ou dans un lieu ayant le même niveau de contamination. Les sols de catégorie B ou

C ne peuvent donc pas être dilués avec un sol ayant moins de contamination ou diluer un sol de contamination supérieure.

- La limite maximale de contamination pour l'enfouissement des sols dans des sites spécialisés correspond au niveau D.
- Si la contamination organique est supérieure au niveau D, un traitement préalable doit enlever 90% de ces contaminants avant de pouvoir enfouir ces sols.
- En théorie, si la contamination en métaux lourds est supérieure au niveau D, ces métaux lourds doivent être stabilisés avant l'enfouissement. En pratique, les exploitants de sites d'enfouissement de sols contaminés obtiennent une dérogation du MENV pour enfouir les sols sans stabilisation (notes de Guy Mercier, décembre 2015).

### 1.1.2 Objectifs de décontamination

L'objectif du projet est de trouver une méthode de traitement des sols contaminés aux C10-C50 et aux métaux lourds (Cu Pb Zn) qui soit simple d'opération. Le coût d'opération (produits chimiques seulement) de ce traitement doit être de moins de 25 \$ / tonne de sol pour un traitement ex-situ. Cette valeur est pour se donner un ordre de grandeur pour commencer la discussion.

À court terme, le niveau de décontamination visé par le traitement est « C » tel que défini au tableau 1-1. Ce niveau de décontamination se justifie principalement pour la raison suivante:

- Le niveau « C » correspond à la quantité maximale de contaminants non-volatils permise pour utiliser les sols pour le recouvrement journalier des sites d'enfouissement sanitaire (Règlement sur l'enfouissement des matières résiduelles, article 42, sept. 2015).

Un objectif de décontamination plus ambitieux est également ciblé à long terme. Cet objectif est réduire la contamination du sol au niveau « B » du tableau 1-1. Ce niveau de décontamination permettrait la valorisation des sols pour la construction de routes.

La réglementation prévoit également que les sols doivent être décontaminés par le traitement le plus efficace disponible (best practices). Ceci signifie que les sols pourraient devoir être décontaminés au niveau « B » dès aujourd'hui si un traitement efficace et éprouvé le permettait.

## **1.2 Objectifs de la recherche**

### **1.2.1 Objectif de recherche principal**

Ce projet de recherche a pour objectif principal de développer une technique originale de remédiation des sols contaminés aux hydrocarbures C10-C50 et aux métaux lourds Cu, Pb et Zn. Cette technique doit avoir un coût maximal de moins 25 \$ / tonne de sol pour un traitement ex-situ. La réduction de la teneur en contaminants est au minimum jusqu'à la classe de contamination « C » et au mieux jusqu'à la classe « B ». Cette technique doit de plus respecter 2 critères.

Comme premier critère à respecter, la technique développée dans ce projet doit être simple d'opération, être réalisé sous des conditions normales de température et de pression et être robuste. Ce dernier point est lourd de sens : le traitement doit être applicable à tous les types de sol, peu importe leur composition ou l'âge de leur contamination. Par contre, ce dernier point est difficile à prouver.

Comme autre critère à respecter, la technique développée doit être utile autant pour la remédiation des contaminants pétroliers que pour celle des métaux lourds. Ce point signifie par exemple qu'un

traitement pour oxyder les C10-C50 doit également aider à extraire les métaux lourds. Ainsi, la technique développée dans ce projet peut aborder la contamination mixte (pétrole, métaux).

### **1.2.2 Objectifs de recherche secondaires**

Ce projet a comme objectif secondaire de développer une technique de remédiation qui se distingue au maximum de la littérature scientifique sur le traitement des sols contaminés. Pour ce faire, les activités de recherche ont commencé par une navigation libre dans la littérature scientifique. De cette façon, le projet a plus de chance de faire des liens entre différents domaines et de contribuer à l'avancement des connaissances du domaine.

## **1.3 Sols contaminés utilisés**

Les sols utilisés pour ce projet de recherche sont de vrais sols contaminés en provenance de la plateforme de traitement de Signaterre à Mascouche. Ces sols proviennent de sites urbains mais l'histoire de la contamination de ces sols n'est pas disponible. Les tableaux 1-2 et 1-3 présentent la contamination et les caractéristiques principales de ces sols nommés conformément aux 3 articles qui seront soumis pour ce projet.

Tel que montré au tableau 1-2, les sols A et B sont contaminés en hydrocarbures lourds (C20+) et non au diesel (C10-C20). Ce point est en opposition à presque toute la littérature sur les sols contaminés aux hydrocarbures pétroliers. Les sols A et B contaminés aux métaux lourds montrés au tableau 1-3 proviennent de la même pile, le sol A a cependant été tamisé. Le sol C fortement contaminé provient d'une pile différente.

Tableau 1-2: Contamination et caractéristiques principales des sols contaminés aux C10-C50 utilisés pour ce projet de recherche.

Paramètres	Unités	C10-C50 Sol A	C10-C50 Sol B
<b>Propriétés générales</b>			
Apparence	-	Sable fin	Sable
Acidité	pH	Neutre	Neutre
<b>Métaux et métalloïdes</b>			
Al	mg/kg	7120	4 490
Ca	mg/kg	146 000	20 200
Fe	mg/kg	15 300	9 500
K	mg/kg	1 690	982
Mg	mg/kg	7 050	5 580
Mn	mg/kg	317	145
Pb	mg/kg	267	-
<b>Distribution des tailles de particules</b>			
Silt et argile (2-50 µm)	wt%	5	20
Sable fin (50-250 µm)	wt%	70	25
Sable grossier (0.25-2 mm)	wt%	25	55
Diamètre moyen	µm	266	409
<b>Composants organique</b>			
Extraction par l'hexane	wt%	4.8	NA
<b>Hydrocarbures aliphatiques</b>			
C10-C24	mg/kg	1 590 ± 124	2 395 ± 284
C25-C50	mg/kg	3 883 ± 256	8 695 ± 487
C10-C50	mg/kg	5 473 ± 381	11 090 ± 284
<b>Proportions</b>			
C10-C20	-	2%	3%
C20-C30	-	48%	76%
C30-C40	-	36%	19%
C40-C50	-	13%	1%

**Notes :** composition des sols par ICP-MS (laboratoire AGAT), distribution des tailles de particules par diffraction laser (laboratoire CM2) et composition en hydrocarbures pétroliers par GC-FID (laboratoire AGAT).

Tableau 1.3: Contamination et caractéristiques principales des sols contaminés aux métaux lourds utilisés pour ce projet de recherche.

Paramètres	Unités	Cu Pb Zn Sol A	Cu Pb Zn Sol B	Cu Pb Zn Sol C
<b>Propriétés générales</b>				
Apparence	-	Sable fin	Sable fin	Sable fin
Acidité	pH	Neutre	Neutre	Neutre
<b>Composants inorganiques</b>				
Al	mg/kg	11 175±670	13 050±1 204	9 868±781
Fe	mg/kg	28 875±1 209	37 375±2 647	23 700±2 498
Ca	mg/kg	53 375±2 242	41 200±5 282	82 040±9 244
Mg	mg/kg	7 622±348	6 717±922	5 958 ±399
Mn	mg/kg	345±13	350±19	559±117
K	mg/kg	1 547±103	1 695±107	1 598±191
Na	mg/kg	371±60	373±55	1 428 ±93
<b>Métaux lourds</b>				
Cu	mg/kg	462±13	686±121	2 371±663
Pb	mg/kg	755±93	883±178	1 701±201
Zn	mg/kg	343±20	514±31	3 208±297
Cu+Pb+Zn	mg/kg	1605±102	2 084±180	7 287±1 102

**Notes :** Composition des sols par ICP-MS (laboratoire AGAT).

## CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre présente une synthèse de la revue de littérature réalisée au cours de ce projet de recherche. Cette revue de littérature porte sur les principaux domaines reliés au sujet de recherche.

Ces domaines sont les suivants :

- le traitement des sols contaminés;
- la science des sols;
- le traitement de l'eau potable.

Les tableaux 2-1 et 2-2 présentent les avantages et désavantages des traitements existants pour remédier les sols contaminés. Dans la littérature, ce n'est pas toujours ces avantages et désavantages qui départagent ces techniques. Des concepts tels la « biodisponibilité des contaminants » sont également utilisés pour guider le choix d'une technique par rapport à une autre (Bolan et al., 2014). Dans le cas de ce projet, les sols sont analysés par des protocoles standards (CEAEQ, 2015) qui n'ont pas d'égard pour la biodisponibilité des contaminants. Donc, il faut juger les traitements des tableaux 2-1 et 2-2 selon leur coût final.

Tel que discuté à l'introduction, tous les thèmes sur la remédiation des sols contaminés et sur l'étude des sols se recoupent. Des techniques de décontamination s'appliquent donc autant pour les hydrocarbures que pour les métaux lourds. C'est le cas de la séparation des particules fines (2 mm et moins) du reste du sol puisque c'est dans les fines que se concentre la contamination. Cette revue de la littérature complète mais ne répète pas le contenu des chapitres 4, 5 et 6.



Tableau 2-1: Principaux avantages et désavantages des traitements existants pour les sols contaminés avec des composés pétroliers.

Traitement	Avantages	Désavantages
<b>C10-C50</b>		
Extraction liquide-liquide (acétone, hexane ou solvant lourd)	<ul style="list-style-type: none"> <li>C'est le protocole standard en laboratoire pour extraire les contaminants pétroliers.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cette technique peut être sensible à la présence d'eau dans le sol.</li> <li>Manipuler des solvants volatils ajoute de la complexité et des risques pour une opération grande échelle.</li> <li>Utiliser des solvants lourds (C10+) pourrait contaminer le sol.</li> </ul>
Surfactants	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sélectifs pour extraire les contaminants disponibles.</li> <li>Traitement sans doute le plus utile pour les sols fortement contaminés (10 000 mg/kg et plus.)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Les contaminants ne sont pas tous disponibles pour être lavés par des surfactants.</li> <li>Cette technique peut requérir des co-solvants.</li> <li>Le surfactant peut se perdre dans le sol (Mao et al., 2015).</li> <li>Il faut pouvoir régénérer le surfactant après extraction des contaminants.</li> <li>Les surfactants peuvent coûter cher (quelques dollars le kg).</li> </ul>
Oxydation chimique	<ul style="list-style-type: none"> <li>Les oxydants commun ne coûtent pas cher (environ 0.30 \$ / kg d'oxydant).</li> <li>Le traitement est relativement rapide.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Les contaminants ne sont pas tous disponibles pour être oxydés.</li> <li>Une grande quantité d'oxydant peut être requis.</li> </ul>
Oxydation biologique	<ul style="list-style-type: none"> <li>C'est le traitement qui reviendrait le moins cher de tous.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Il faut du temps et de l'espace de terrain pour ce traitement.</li> <li>Les contaminants organiques lourds ne sont disponibles pour les bactéries.</li> </ul>
Décomposition thermique	<ul style="list-style-type: none"> <li>C'est le traitement ultime.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Utilisé uniquement pour les contaminants dangereux même à l'état de traces car cher.</li> </ul>

Tableau 2-2: Principaux avantages et désavantages des traitements existants pour les sols contaminés aux métaux lourds.

Traitement	Avantages	Désavantages
<b>Métaux lourds</b>		
Lixiviation par un acide fort (HCl, HNO <sub>3</sub> ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>C'est le protocole standard en laboratoire pour extraire les métaux lourds (HCl / HNO<sub>3</sub>).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pas sélectifs pour les métaux lourds, la matrice du sol est dissoute par ces acides.</li> <li>HCl et HNO<sub>3</sub> coûtent trop cher pour cette application.</li> <li>Le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ne solubilise pas le Pb. Il est nécessaire d'avoir une saumure NaCl 2 M et plus (Lin et al., 2001).</li> </ul>
Chélation	<ul style="list-style-type: none"> <li>C'est un traitement sélectif pour les métaux lourds.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Les chélateurs peuvent coûter cher (quelques dollars le kg).</li> <li>Les chélateurs peuvent être perdus dans le sol.</li> <li>Il faut régénérer les chélateurs.</li> </ul>
Lixiviation ammoniacale (NH <sub>4</sub> Cl et autres)	<ul style="list-style-type: none"> <li>C'est un traitement sélectif pour les métaux lourds.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Serait utile pour les métaux lourds disponibles par échange de cation seulement.</li> </ul>
Lixiviation biologique (acides faibles d'origine bactérienne)	<ul style="list-style-type: none"> <li>C'est un traitement qui serait économique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Le temps de réaction est très long donc pas toujours faisable.</li> <li>Les acides faibles ne sont pas sélectifs pour les métaux lourds.</li> <li>Les métaux lourds doivent être accessibles pour les bactéries.</li> </ul>
Phytoextraction (accumulation de métaux dans des plantes)	<ul style="list-style-type: none"> <li>C'est un traitement qui serait économique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Les métaux lourds ralentissent la croissance des plantes et temps de réaction très long.</li> <li>Il faut que les métaux lourds soient accessibles aux plantes.</li> <li>La capacité de capture des plantes est faible.</li> <li>Que faire avec la biomasse?</li> </ul>

## 2.1 Traitement des sols contaminés aux hydrocarbures

Deux classes d'hydrocarbures sont rencontrées dans ce type de sols contaminés : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les hydrocarbures saturés aliphatiques (C10-C50). Pour information, les points d'ébullition des C10-C50 sont présentés au tableau 2-3. Ces deux types de contaminants se traitent par les 5 mêmes approches résumées dans ce qui suit.

Tableau 2-3: Propriétés physiques des hydrocarbures C10-C50 en fonction de leur dénomination générique

Dénomination	Molécules	Point d'ébullition
Essence automobile	C4-C12	< 230°C
Fuel no 1 (kérosène)	C9-C16	215-288°C
Fuel no 2 (diesel)	C10-C20	230-340°C
Fuel no 4 (résidu dilué)	C12-C70	260-430°C
Fuel no 6 (résidu)	C20-C70	370-540°C

Source : Perry 1999 table 27-5; Troxler et al., 1993

### 2.1.1 Extraction liquide-liquide (ELL)

De façon générale, l'ELL des hydrocarbures des sols contaminés se fait à l'aide de solvants non-polaires, tel l'hexane ou le pentane, ou de solvants faiblement polaires tels l'acétone ou l'éthanol. La méthode de quantification des C10C50 du MENV consiste d'ailleurs à extraire les hydrocarbures de l'échantillon de sol sec par l'hexane dans un bain à ultrasons (CEAEQ, 2015).

La littérature scientifique consultée pour l'ELL se ramène principalement aux solvants organiques cités précédemment. Ces solvants organiques sont utilisés en mélange pour de vrais sols contaminés (Li et al., 2012), assistés par ultrasons (Serrano and Gallego, 2006), utilisés dans un système en boucle fermé (Wu et al., 2011) ou utilisés sous pression (Lundstedt et al., 2000). Le

CO<sub>2</sub> supercritique (Geranmayeh et al., 2012; Saldaña et al., 2005) est également rapporté comme solvant pour les contaminants hydrocarbures dans une moindre mesure.

Dans tous les cas, le sol est séché avant traitement et il n'y a pas d'eau pendant l'ELL. Cependant, la présence d'humidité pourrait affecter négativement l'ELL d'un sol contaminé. Ce serait particulièrement vrai si le sol est âgé et qu'il contient de l'argile. Cette question est discutée plus largement dans la discussion générale au chapitre 7.

### **2.1.2 Lavage par des surfactants**

Le traitement des sols afin d'extraire intacts les contaminants hydrocarbures peut également se faire par lavage par des surfactants. Les surfactants (ou détergents) sont des agents tensioactifs permettant de dissoudre une phase hydrophobe dans une phase hydrophile. La portion hydrophile des surfactants est anionique, cationique ou non-ionique (des groupements fonctionnels polaires).

L'utilisation de surfactants est utile pour les sols très fortement contaminés en hydrocarbures. Cette conclusion est obtenue en faisant la synthèse de la littérature. Selon les articles consultés, la teneur initiale est de 7-9 wt% TPH et la teneur résiduelle après traitement est réduite à environ 3 000-10 000 mg/kg (Urum et al., 2004, 2006; Khalladi et al., 2009). Ces résultats concordent avec les résultats publiés par Chemco (présentation PowerPoint corporative non-datée).

Les surfactants pourraient s'appliquer dans ce projet de recherche. En effet, la concentration en C10-C50 initiale des sols utilisés est au maximum de 12 000 mg/kg et la concentration résiduelle minimale désirée est de 700 mg/kg. Cette technique pourrait donc s'appliquer pour atteindre le critère de décontamination « C ».

Quelques recommandations sont à considérer pour l'utilisation de surfactants :

- D'abord, Chemco suggère en complément aux surfactants un traitement par oxydation chimique ou biologique pour la plage de décontamination visée par ce projet de recherche (de 12 000 à 700 ppm).
- Les surfactants peuvent être assistés par des co-solvants, c'est-à-dire des solvants organiques portant des fonctionnalisés polaires tels des groupements phosphates ou alcools.
- Les surfactants peuvent s'adsorber sur les particules du sol ce qui constitue une perte car ça ne contribue pas à la dissolution des polluants. Cette adsorption s'accroît avec la longueur de la chaîne carbonée du surfactant (Mao et al., 2015).
- Le dosage typique des surfactants est typiquement une solution de 1-2 wt% en surfactants d'après une revue récente de la littérature (Mao et al., 2015) afin de ne pas dépasser la concentration critique de micelle (CMC). Cependant, le dosage peut être plus faible car le dosage dépend de la teneur en contaminants et du type de sol.

### **2.1.3 Oxydation chimique**

Les oxydants chimiques rapportés pour le traitement des sols contaminés aux hydrocarbures sont le  $\text{H}_2\text{O}_2$ , le  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , l' $\text{O}_3$  et le  $\text{KMnO}_4$ . Le  $\text{NaClO}$  est très peu rapporté dans la littérature comme oxydant pour les sols contaminés en raison de la possibilité de formation d'organochlorés toxiques. Les points suivants résument le contenu de la littérature sur les oxydants chimiques pertinents à ce projet de recherche. Ces oxydants sont discutés davantage au chapitre 4.

### 2.1.3.1 Oxydation par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Plusieurs sources de Fe sont utilisées pour activer le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La combinaison H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Fe est connue comme le réactif de Fenton lorsque la source de Fe(II) est le FeSO<sub>4</sub>. Pour les autres composés de Fe (ex. magnétite), la combinaison H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Fe est dite réactif de Fenton modifié. Il est également possible d'utiliser le Fe(0) produit par la dégradation d'une anode de Fe (Tsai et al., 2010) comme catalyseur pour le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Cette source de Fe sert de catalyseur pour la réaction d'oxydation grâce à la génération du radical hydroxyle (OH•). La formule (1) présente le mécanisme de génération du OH• (Pfoertner and Oppenländer, 2000). La réaction d'oxydation de la matière organique qui s'ensuit présente l'avantage de ne produire aucun effluent liquide ou gazeux à traiter si la réaction d'oxydation est complète ou que les produits de dégradation sont inoffensifs.



La pratique courante de décontamination des sols par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a permis de dresser une liste de quelques points faibles de ce traitement. Cette liste a été établie par un fabricant de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (site web US Peroxide, accédé en 2013) :

- La réaction d'oxydation H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est beaucoup moins efficace avec les sols argileux qu'avec le sable.
- Les ions carbonates du sol sont d'excellents capteurs de radicaux OH• ce qui accroît la consommation en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- Le sol se maintient le plus souvent à un pH tampon entre 7-8. Cependant, le réactif de Fenton agit idéalement à pH 2-4. Possiblement pour une question de solubilité du FeSO<sub>4</sub> qui commence à précipiter à pH 5 (voir tout diagramme de précipitation des hydroxydes de

Fe). Afin de palier à ce problème, la source de Fe est chélatée pour permettre l'oxydation à pH 7-8 avec un complexe de Fe soluble. Le chélateur est subséquentement perdu dans le sol ou oxydé par le  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

- Enfin, la consommation en  $\text{H}_2\text{O}_2$  rapportée par ce fabricant est élevée pour les hydrocarbures aliphatiques C25-C50. Pour une contamination de 2000 ppm d'huile à moteur, la consommation en  $\text{H}_2\text{O}_2$  est de l'ordre de 180 à 250 kg  $\text{H}_2\text{O}_2$  / kg contaminant. De plus, le type de sol n'est pas tenu en compte dans cet ordre de grandeur.

Le point faible majeur du  $\text{H}_2\text{O}_2$  reste cependant qu'il n'est pas sélectif à l'oxydation des contaminants. En effet, ce puissant oxydant peut réagir en toutes fins pratiques à la même vitesse de réaction avec autant les métaux de transition qu'avec toutes les molécules organiques, contaminants ou pas. Afin de palier à ce problème, certains ont proposé la complexation du fer par un chélateur-surfactant afin de guider la réaction d'oxydation (Tarr and Lindsey, 2002). Les résultats rapportés ne concernent cependant pas les hydrocarbures aliphatiques.

Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été écarté de ce projet de recherche puisque les sols utilisés sont alcalins, donc des sols qui contiennent une forte proportion de carbonates, et en raison du mauvais rendement d'oxydation rapporté par US Peroxide (voir ci-dessus) pour les hydrocarbures aliphatiques C25-C50.

### **2.1.3.2 Oxydation par le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$**

Le persulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) est un oxydant fort qui coûte environ 4 fois plus cher à la tonne que le  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Tout comme pour le  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la réaction du  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  suit un mécanisme radicalaire qui requiert une étape d'activation par la chaleur, par des rayons UV ou le plus souvent par un métal de transition (Tsitonaki et al., 2010).

La réaction d'activation du  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  par un métal de transition est montrée ci-dessous (Tsitonaki et al., 2010). Selon cette réaction, le métal peut à la fois générer (2) et consommer (3) les radicaux

libres. Beaucoup d'expérimentation est donc nécessaire pour trouver le ratio  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  : métal de transition qui minimise la réaction (3).



D'autres paramètres influencent la performance d'oxydation du persulfate. Selon des mesures expérimentales, la vitesse d'oxydation par le persulfate est plus grande lorsque le substrat porte des groupements nucléophiles ( $-\text{NH}_2$ , etc.). En revanche, les substitutions halogènes ( $\text{Cl}-\text{C}$ , etc.) réduisent la vitesse de réaction (Tsitonaki et al., 2010). Tout comme le  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Tsitonaki et al., 2010), l'oxydant réagit préférentiellement avec les substitutions halogènes ( $\text{Cl}-$ , etc.) et avec les carbonate et bicarbonate, ce qui ralentit la réaction d'oxydation désirée.

### 2.1.3.3 Oxydation par les hypochlorites

Seulement deux articles traitent de l'oxydation des sols contaminés par une solution d'hypochlorite. La raison de ce manque d'intérêt est le risque de formation d'organochlorés et le faible intérêt économique associé à l'utilisation d'un oxydant faible. Par rapport à ce dernier point, le coût d'une solution de  $\text{NaClO}$  est en effet comparable au coût d'une solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , un oxydant fort. Les résultats de ces 2 articles sont résumés ci-dessous.

Le 1<sup>er</sup> article porte sur la remédiation in-situ de sols contaminés en Antarctique par une solution de  $\text{NaClO}$  (Ferguson et al., 2004). Ces essais in-situ n'ont pas permis de décontaminer les sols. En effet, aucun oxydant n'a réussi à réduire la concentration en hydrocarbures pétroliers. Les seuls effets notés ont été la décoloration du sol et l'extermination de la flore microbienne.



Le 2<sup>e</sup> article rapporte des expériences similaires menées ex-situ avec une solution 0.4 M de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  (Renneberg and Dudas, 2002). Les conclusions de ces expériences sont les mêmes : les hypochlorites ne peuvent pas oxyder les contaminants hydrocarbures aliphatiques.

La compréhension de la réaction d'équilibre (Smulders and Sung, 2000) des solutions d'hypochlorites et des demi-réactions de réduction (Weast and Astle, 1980) impliquées expliquent les faibles rendements rapportés dans la littérature.

La réaction d'équilibre (4) et les demi-réactions de réduction (5, 6) sont montrées ci-dessous :



C'est l'ion hypochlorite ( $\text{ClO}^-$ ) et l'acide hypochloreux ( $\text{HClO}$ ) qui contiennent le potentiel d'oxydation de la solution. Tel que montré par les équations (5) et (6), c'est le  $\text{HClO}$  qui contribue le plus à l'oxydation. Hors, le  $\text{HClO}$  est présent à pH neutre tandis que les solutions d'hypochlorites utilisées telles quelles sont basiques ( $\text{pH} > 11$ ). Il y a donc moyen de maximiser la réaction du  $\text{NaClO}$  en abaissant le pH, ce que Ferguson et al., 2004 et Renneberg and Dudas, 2002 n'ont pas fait.

### 2.1.4 Dégradation biologique

La dégradation biologique des hydrocarbures est une technique qui se pratique à l'aide d'une biopile. Cette biopile est représentée à la figure 2-1. Cette technique de dégradation des contaminants hydrocarbures s'étale au minimum sur 12 à 16 semaines et requiert l'apport de nutriments additionnels aux hydrocarbures pour la croissance de la population bactérienne. La

description du fonctionnement de la biopile qui suit est basée sur un brevet de Biogenie (Cyr, 1994, 1995). Ce brevet résume assez bien l'ensemble de la technique de biodégradation ex-situ en biopile par des bactéries.

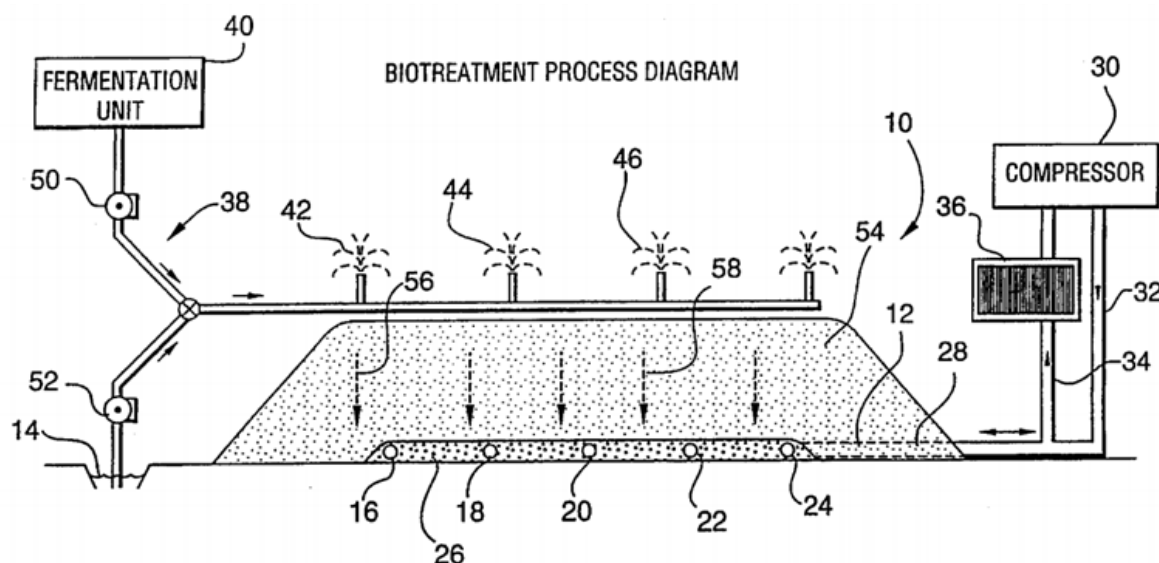


Figure 2-1: Schéma de fonctionnement de la biopile (Cyr, 1994)

La construction physique d'une biopile est constituée de la pile de sol et de 2 réseaux de canalisations. Environ  $100 \text{ m}^3$  de sol constitue la pile de sol et cette masse est disposée sur une surface inclinée étanche. Cette surface est tapissée d'un 1<sup>er</sup> réseau de canalisations recouvert de gravelle pour la circulation de l'air en mode succion ou ventilation. Ces canalisations sont par la suite recouvertes de gravelle. Un 2<sup>e</sup> réseau de canalisations distribue et collecte le lixiviat permettant ainsi la circulation des nutriments requis pour l'opération. Toute cette construction a une influence sur le coût d'opération. Pour cette raison, la hauteur rentable de la pile est de 2 à 3 m. En-dessous de 2 m, la technique n'est pas économique.

L'opération d'une biopile requiert un suivi pendant les 12 à 16 semaines d'opération. Les paramètres contrôlés en continu sont la circulation d'air à environ  $100 \text{ m}^3/\text{h}$  pour  $100 \text{ m}^3$  de sol afin de maintenir des conditions aérobies (Cyr, 1994, 1995) et le contrôle du pH à un point de consigne

entre 6 et 8. L'ajout de surfactant (jusqu'à 0,01 vol%) peut être utilisé sur une base périodique afin de vaincre l'hydrophobicité des contaminants (Park et al., 2011). La teneur en population bactérienne mésophile (env. 30°C) doit être maintenue à  $10^6$  -  $10^7$  microorganismes par m<sup>3</sup> de lixiviat grâce à une inoculation aux 2 semaines et son maintien requiert des co-substrats d'azote et de phosphore monitorés sur une base continue (Cyr, 1994, 1995). Enfin, la pile doit être retournée par des pelles mécaniques de façon régulière par exemple chaque mois (Al-Daher et al., 2001).

La performance de la dégradation biologique pour dégrader les hydrocarbures aliphatiques est réellement considérée au cas par cas. De plus, peu d'articles rapportent directement la dégradation biologique des C20-C40. Le seul article trouvé sur la dégradation biologique des C20-C40 est basé sur des sols contaminés artificiellement (De Pasquale et al., 2012).

Les observations expérimentales suivantes sur la performance de la dégradation biologique des contaminants organiques sont utiles à savoir pour ce projet :

- La teneur en matière organique dans le sol et l'âge de la contamination nuisent à la bioremédiation (Liu et al., 2012).
- Il y a au moins 2 fois plus de souches de bactéries capables de dégrader les hydrocarbures aromatiques par rapport aux hydrocarbures aliphatiques (Mansur et al., 2014).

### **2.1.5 Désorption thermique**

La désorption thermique des composés aliphatiques consiste à chauffer le sol afin de désorber les contaminants organiques. Ce traitement est utilisé dans la pratique industrielle de décontamination des sols le plus généralement dans un four rotatif et c'est le traitement de dernier recours.

Les points suivants aident à la compréhension de la désorption thermique :

- La température de ce traitement ex-situ est guidée par le point d'ébullition des contaminants à évaporer puisque le temps de réaction est court et que le traitement est en mode continu (Troxler et al., 1993).
- Plus la température d'ébullition est élevée, plus le risque de réactions secondaires nuisibles tels la cohésion des particules et la pyrolyse est grand (Troxler et al., 1993).
- Le coût de ce traitement était de l'ordre de 60 \$/t en 1993 pour un sol typique (Troxler et al., 1993).

La littérature récente sur la désorption thermique diffère de la pratique industrielle spécifiée ci-dessus. D'abord, il y a beaucoup plus de liberté sur la durée du traitement réalisé par chauffage indirect (Falciglia et al., 2011, 2013). Cependant, c'est l'utilisation de micro-ondes comme source d'énergie qui semble susciter le plus d'intérêt dans la littérature (Robinson et al., 2009; Acierno et al., 2003; Chien, 2012). Le rendement des micro-ondes par rapport à l'approche classique reste toujours à démontrer surtout pour des températures au-dessus de 100°C en raison de l'évaporation de l'eau du sol. Dans ces références, les expériences se limitent au diesel.

Dans l'ensemble, il aurait été intéressant de savoir si par la désorption thermique les contaminants sont évaporés à leur point d'ébullition ou dégradés bien avant leur point d'ébullition. Si c'est le cas, le sol aurait donc un rôle catalytique dans la dégradation des hydrocarbures à haute température. Cette question pourrait donc être explorée.

## **2.2 Science des sols et traitement des eaux**

La littérature portant sur le traitement des sols contaminés n'est pas la seule source d'information pertinente sur le traitement des sols. Cette section résume la littérature qui a été utile à ce projet de recherche et qui porte sur la science des sols et sur le traitement des eaux.

### **2.2.1 Science des sols**

La science des sols est une science fondamentale qui vise à comprendre les mécanismes biologiques, chimiques et physiques de la formation des sols (synonymes : pédogénèse, pédogéochimie). L'une des prérogatives de cette science est de pouvoir quantifier et qualifier la matière organique des sols. Par exemple, de pouvoir distinguer la matière organique pyrogénétique et la matière organique labile. Cette distinction se fait par des protocoles établis d'oxydation.

Des protocoles établis existent pour oxyder la matière organique du sol à l'aide du NaClO en vue de caractériser cette matière organique. Pour cette application, le NaClO est préféré au H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puisque ce dernier décompose les argiles de type smectite (Siregar et al., 2005). Le NaClO permet d'oxyder les fractions labiles de la matière organique du sol (acides oxaliques, etc.) et les résidus de lignine tout en laissant intacts les composés pyrogénétiques qui constituent la fraction du sol la plus vieille (Zimmermann et al., 2007). Cette oxydation réduit la taille des particules du sol et expose la structure minérale des sols pour analyses de la surface spécifique ou des propriétés échangeuses d'ions (Mikutta et al., 2005).

Selon ses auteurs, le protocole d'oxydation optimal par le NaClO consiste à maintenir le pH de la solution oxydante à pH 8 par ajout de HCl (Mikutta et al., 2005; Siregar et al., 2005). Le dosage typique de ce traitement est 3 lavages de NaClO 6 wt% à raison de 3 x 20 g NaClO par g de matière oxydable et la réaction se fait à 25°C. L'oxydant est donc utilisé dans un très grand excès dans ce protocole.

Le protocole d'oxydation décrit ci-dessus a d'autres limitations en plus de la quantité de NaClO utilisée. Ces limitations sont décrites par les points suivants :

- D'abord, la matière organique doit être idéalement désorbée pour être oxydée. Pour les sols neutres, cette désorption serait assurée par la présence d'ions bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ). Cette désorption serait d'ailleurs l'étape limitante de la réaction d'oxydation (Mikutta et al., 2005).
- Ensuite, ce n'est pas toute la matière organique qui peut être oxydée par un traitement au NaClO. Une fraction de cette matière organique est dite récalcitrante. La cause de cette récalcitrance est inhérente à la matière organique pour ce qui est des composés pyrogénétiques.
- L'occlusion de la matière organique par la matrice minérale du sol est une source de résistance à l'oxydation. Cette dernière cause est associée aux défauts de la structure minérale du sol qui sont des nanopores ( $< 2 \text{ nm}$ ). Donc, les défauts de la structure du sol servent de sites d'adsorption pour la matière organique incluant les contaminants.

### **2.2.2 Traitement des eaux**

L'oxydation des contaminants organiques dans les eaux usées ou dans les eaux destinées à la consommation est en lien avec l'oxydation des sols contaminés. Les oxydants  $\text{H}_2\text{O}_2$  et NaClO sont principalement utilisés pour ces applications. Le contenu de cette section porte sur le traitement des eaux par le NaClO dont les résultats permettent de mieux comprendre le traitement des sols contaminés par ce même oxydant.

La crainte majeure lorsque le NaClO est utilisé comme oxydant est de générer des organochlorés potentiellement cancérogènes. Ces organochlorés sont formés lors de la désinfection des eaux

brutes contenant de la matière organique dissoute. Cette matière organique tire sa source des acides humiques du sol (Li et al., 2003).

Il est possible d'estimer par un calcul la quantité de chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ), un organochloré courant, qui est généré par le  $\text{NaClO}$  très dilué (5 – 10 mg/L) en prenant les chiffres de la littérature. Ce calcul est montré par l'équation (7).

$$\text{CHCl}_3 \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right) = 35 \frac{\text{mg}_{\text{CHCl}_3}}{\text{g}_{\text{org}}} \cdot \frac{3}{100} \frac{\text{g}_{\text{org}}}{\text{g}_{\text{sol}}} \cdot \frac{1}{2} \frac{\text{g}_{\text{sol}}}{\text{ml}} \cdot \frac{1000}{1} \frac{\mu\text{g}}{\text{mg}} \cdot \frac{1000}{1} \frac{\text{ml}}{\text{L}} = 525\,000 \quad (7)$$

L'équation (7) est expliquée dans ce qui suit. En moyenne, 35 mg par g de matière organique dissoute ont le potentiel de générer du  $\text{CHCl}_3$  (Xue et al., 2009). Ce potentiel représente env. 1 g/kg de sol si on considère que le sol contient 3 wt% de matière organique. En utilisant ces valeurs et en utilisant un ratio de lavage du sol de 2 :1, ce potentiel serait largement supérieur aux normes du règlement 2008-47 de la CMM pour un rejet à une usine de traitement des eaux usées (160 – 400  $\mu\text{g/L}$ ).

Le résultat de l'équation (7) doit être mis en contexte. Les conditions expérimentales pour le traitement des eaux par le  $\text{NaClO}$  diffèrent des conditions expérimentales pour l'oxydation des sols. La différence majeure est la concentration en  $\text{NaClO}$  utilisée. Les expériences de désinfection des eaux utilisent un dosage entre 5 et 10 mg/L (Xue et al., 2008). Ce dosage est ajusté en fonction de la concentration en matière organique dissous qui est d'environ 1-3 mg/L. Ce dosage est très dilué par rapport au dosage utilisé pour l'oxydation des sols.

Toute la question de la formation des organochlorés serait fonction du dosage en  $\text{NaClO}$ . À une concentration de 3 wt%  $\text{NaClO}$ , tout organochloré serait oxydé par le  $\text{NaClO}$  plutôt que de rester en solution (Jackman and Hughes, 2010). Incidemment, un pH basique (pH 7.5 +) plutôt que neutre semblerait également limiter la formation d'organochlorés (Hong et al., 2013). Un pH basique est significatif d'une plus haute teneur en  $\text{NaClO}$ .

Par ailleurs, la formation d'organochlorés peut également se faire par un mécanisme biologique. Les composés organochlorés peuvent être générés par des bactéries à partir de substrats organiques et de chlorures inorganiques. Cette formation d'organochlorés a notamment été observée dans des boues de station d'épuration jusqu'à des concentrations dépassant les limites permises (Niedan et al., 2003). Une revue récente a par ailleurs été publiée sur la formation naturelle d'organochlorés à partir de chlorures inorganiques. Le résultat principal de cette revue est que la fraction organique des sols qui est soluble dans l'eau est la plus susceptible d'être convertie en organochlorés (Oberg and Bastviken, 2012).

## **2.3 Traitement des sols contaminés aux métaux lourds**

Les métaux lourds visés par les procédés de décontamination détaillés dans cette section sont le Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn puisqu'ils sont les plus rapportés pour les réactions de chélation. En principe, ces métaux lourds sont stabilisés dans le sol lorsque leur teneur dépasse le critère D mais dans la majorité des cas une dérogation permet l'enfouissement sans stabilisation (notes de Guy Mercier, décembre 2015). La stabilisation se fait le plus généralement par ajout d'environ 100 kg de ciment par tonne de sol (Xi et al., 2014). Au Québec, l'enfouissement de ces sols après stabilisation est l'unique débouché puisque les sols stabilisés sont toujours contaminés selon les tests d'analyse accrédités du MENV. Cette situation explique l'intérêt de chercher une technique alternative économique de traitement des sols contaminés aux métaux lourds.

Les procédés de décontamination les plus communs dans la littérature se font par lavage des sols par une solution d'acide fort ou par un chélateur. En complément ou en association à ces 2 techniques, d'autres techniques sont possibles. Ces autres techniques, discutées aux points 2.3.3, 2.3.4 et 2.3.5, sont la lixiviation ammoniacale, la lixiviation biologique et la phytoextraction.



### 2.3.1 Extraction des métaux lourds par un acide fort

La dissolution à l'acide fort des métaux lourds est le traitement d'hydrométallurgie le plus simple. Dans le cas des sols contaminés, ce traitement consiste à solubiliser les métaux lourds sous forme de sulfates par le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué. Le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est l'acide fort qui s'impose en raison de son coût (environ 50-75\$ / t  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98%) par rapport aux  $\text{HCl}$  et  $\text{HNO}_3$ .

Le lavage des sols par une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  comporte cependant des désavantages. Ces désavantages sont listés ci-dessous :

- Le désavantage le plus visible du lavage des sols par le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est que l'acide fort réagit d'abord et de façon irréversible avec les métaux alcalins tels le Ca et non avec les métaux lourds. Ce désavantage est surtout marqué pour les sols fortement alcalins.
- Le pH du sol est en-dessous de pH 5.5 lors de la lixiviation du sol par le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué. Après cette lixiviation, si le pH du sol se maintient en-dessous de pH 5.5 en dépit du temps qui passe après la réaction, le sol est classé comme matériel acidogène (Cantin, 2000). Dans le cas d'un sol acidogène, une étape de neutralisation du sol après traitement est requise pour disposer du sol.
- Enfin, un autre désavantage est la formation du gypse résiduel qui pourrait devoir être séparé du sol et être enfoui dans des cellules dédiées si ce gypse a lui aussi un potentiel acidogène.

La somme de ces coûts supplémentaires peut faire ombre aux économies réalisées par l'achat d'un acide fort bon marché. Cette réalité persiste malgré des efforts pour limiter la quantité d'acide requis telle la lixiviation contre-courant (Bisone et al., 2013). Ce thème est plus longuement discuté au chapitre 7.

### 2.3.2 Extraction des métaux lourds par des chélateurs

La chélation est une forme de lixiviation organique du sol qui présente l'avantage de se faire à pH neutre. Cet avantage permet d'éviter d'avoir à neutraliser le sol après traitement si ce sol a un potentiel acidogène. La chélation des métaux repose sur l'utilisation de chélateurs pour réaliser le transfert des métaux lourds du sol à la solution de lavage.

Il y a des chélateurs carboxyliques et phosphoniques (Moller et al., 2010). Les chélateurs carboxyliques les plus courants dans le traitement des sols contaminés sont synthétisés sur la base de l'ammoniac (NTA), de l'éthylènediamine (EDTA) ou du diéthylènetriamine (DTPA). Ce sont les groupements carboxyliques et amines de ces molécules qui se lient aux métaux lourds pour former des complexes organométalliques (les chélates).

La figure 2-2 montre les réactions d'équilibre qui existent lors de la solubilisation d'un composé de Ca par le NTA. Cette figure met en relief l'importance de la stabilité des chélates afin de dissoudre les métaux.

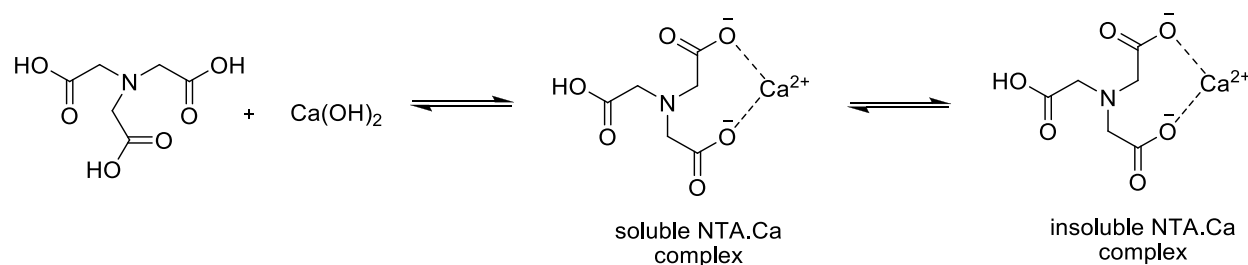


Figure 2-2: Réactions d'équilibre lors de la chélation du Ca par le NTA.

La stabilité des chélates dépend du métal chélaté et des conditions expérimentales dont la présence d'autres métaux en solution, la concentration, la présence de matière organique, la température et le pH. En guise de guide seulement, le tableau 2-4 liste les constantes de stabilités pour le NTA, EDTA et DTPA (Hong et al., 2000) obtenus pour des solutions de sels solubles d'un seul métal

lourd en solution (ex. le chlorure de plomb). Tel que montré au tableau 2-4, le Fe est susceptible de former un complexe très stable avec ces 3 chélateurs à pH neutre. Une discussion plus large sur les chélateurs est disponible dans deux revue de la littérature toujours d'actualité (Dermont et al., 2008; Peters, 1999).

Tableau 2-4: Constantes de stabilité pour le NTA, EDTA et DTPA avec un seul métal en solution à 20°C en solution diluée (force ionique : 0.1).

<b>Métal</b>	<b>NTA</b>	<b>EDTA</b>	<b>DTPA</b>
Cu	12.96	18.8	21.55
Pb	11.39	18.04	18.8
Zn	10.67	16.5	18.4
Fe (III)	15.9	25.1	28
Mg	5.41	8.79	9.3
Al	11.4 (25°C)	16.3	18.6
Ca	6.61	10.69	10.83

Note : le tableau est adapté de Hong et al., 2000.

L'expression mathématique de la constante de stabilité est donnée aux formules (8) et (9) ci-dessous pour un type de complexe de Cu-NTA obtenu par chélation d'un sulfate de cuivre. Les crochets ([~]) représentent des concentrations molaires. Dans ce cas-ci, cette constante est adimensionnelle. Ce n'est pas le cas pour l'extraction des métaux lourds du sol en raison de la génération de  $H_2O_{(l)}$  comme sous-produit. Ce sous-produit n'est pas compté dans la constante de stabilité par définition (voir tout manuel de chimie des solutions). Puisque l'expression du ratio d'équilibre est différente, les valeurs du tableau 2-4 servent donc uniquement de guide pour apprécier la chélation mais ne peuvent pas prédire la chélation des métaux lourds du sol.



$$K_{NTA.Cu} = \frac{[NTA.Cu] \cdot [H_2SO_4]}{[NTA] \cdot [CuSO_4]} \quad (9)$$

### 2.3.3 Lixiviation ammoniacale

La lixiviation ammoniacale est une forme de lavage des sols sélective pour les métaux de transition. L'ammoniac et ses dérivés ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) sont utilisés à cet effet. L'avantage majeur de cette forme de lavage est que les complexes formés avec la majorité des métaux lourds sont stables. La lixiviation ammoniacale est utilisée pour les oxydes de métaux lourds (Barr et al., 2012), pour les métaux qui peuvent être extraits par échange de cations (Zhao et al., 2013) et pour certains complexes de Cu du sol (résultats expérimentaux).

### 2.3.4 Lixiviation biologique

La lixiviation biologique se résume à deux approches aérobies distinctes. Ces deux approches sont expliquées ci-dessous :

- La 1<sup>ère</sup> approche consiste à utiliser les acides faibles produits par certaines bactéries hétérotrophes (ex. *Pseudomonas*) pour extraire les métaux lourds en phase liquide (Pathak et al., 2009). Le traitement se fait en biopile tel que vu précédemment. L'équilibre acide faible / métal souffre des mêmes désavantages que l'équilibre chélateur / métal tel la faible solubilité du complexe. De plus, ces acides faibles ne sont pas sélectifs pour les métaux lourds et se lient au pro rata de tous les métaux disponibles.
- La 2<sup>e</sup> approche consiste à générer le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in-situ par oxydation biologique du soufre, celui-ci étant ajouté au sol sous forme d'amendement (Wenger et al., 2002). Le coût en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  du traitement devient donc un coût en soufre. Tous les problèmes associés à l'utilisation du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ne sont donc pas réglés par cette approche.

Pour ces deux approches, le temps de réaction requis et la gestion du lixiviat sont les principales limites à la mise à l'échelle de la lixiviation biologique.

### 2.3.5 Phytoextraction

Certaines plantes peuvent accumuler des métaux lourds spécifiques dans leurs feuilles et leur tige. Ces plantes sont dites hyper-accumulatrices lorsque la concentration en métal lourd spécifique dans leurs feuilles et leur tige dépasse 1000 mg/kg biomasse sèche (Padmavathiamma and Li, 2007). Le principe de la phytoextraction est de croître une culture d'une plante spécifique sur un terrain contaminé et de récolter cette plante année après année. C'est la technique de remédiation qui nécessiterait le moins d'investissements.

L'utilisation de plantes pour extraire les métaux comportent des désavantages. Ces désavantages sont listés ci-dessous :

- Le faible taux de production de biomasse (Deng et al., 2012);
- Le risque de passage des métaux lourds d'un écosystème à l'autre par la chaîne alimentaire par la consommation des plantes par des herbivores ou des insectes;
- La nécessité de mobiliser les métaux lourds pour les rendre disponibles pour les plantes (Bhargava et al., 2012);
- Le fait qu'une plante peut accumuler un seul métal lourd (ex. Cd seul) tandis que les sols contaminés aux métaux lourds contiennent plus d'un métal lourd (ex. co-présence de Cu Pb Zn);
- Finalement, le devenir de la biomasse contaminée soulève des questions (ex. déshydratation, combustion, récupération des cendres ou enfouissement de toute la biomasse).

## **CHAPITRE 3 DÉMARCHE DU TRAVAIL DE RECHERCHE**

Ce chapitre explique la démarche du projet de recherche afin d'atteindre les objectifs fixés à la section 1.2. Ces objectifs sont les suivants :

- Le développement d'une technique de remédiation de sols contaminés qui soit économique, robuste et universelle pour les contaminants pétroliers et métaux lourds;
- Le développement d'une technique qui innove par rapport à la pratique courante et qui complète l'état des connaissances actuel dans le domaine des sols contaminés.

Afin d'atteindre ces objectifs, la démarche comprend une formulation d'hypothèses, une méthode expérimentale, une procédure expérimentale et une organisation dans la divulgation des résultats.

### **3.1 Hypothèses de recherche**

Tel que mentionné en introduction, l'objectif du projet de recherche est de trouver un traitement économique de remédiation des sols contaminés. Cet effort a commencé par une revue de la littérature suite à laquelle les 2 hypothèses de recherche suivantes ont été formulées :

- Un oxydant faible tel le NaClO peut oxyder préférentiellement la matière organique réfractaire dans les sols contaminés en minimisant les réactions secondaires indésirables avec la matière organique oxygénée du sol, avec les carbonates et avec les métaux de transition;
- Un agent chélateur portant des groupements carboxyles protégés par des amines peut lixivier sélectivement les métaux lourds et réduire la dissolution des métalloïdes du sol tels le Ca et le Mg.

### 3.2 Méthode expérimentale

La méthode expérimentale consiste à valider ou à infirmer les 2 hypothèses de recherche formulées précédemment par l'évaluation de paramètres expérimentaux. Ces paramètres expérimentaux sont expliqués ci-dessous :

- Le temps de réaction, dans les limites où la réaction se fait à l'intérieur d'une seule journée (moins de 24 h de réaction).
- La température, dans la limite permise pour de l'eau chaude (75°C max) et au-dessus de la température standard (15°C).
- Le dosage de réactifs, en gardant à l'esprit que les solutions de lavage doivent être diluées pour éviter les pertes en réactifs dans le sol. À grande échelle, le sol ne devrait pas être lavé pour récupérer des réactifs.
- La possibilité d'un co-traitement du sol, ce co-traitement permettant d'accroître la disponibilité des contaminants à l'oxydation ou à la chélation.

### 3.3 Procédure expérimentale

La procédure expérimentale a consisté à mener toutes les expériences sur 25 g ou 50 g de vrais sols contaminés en bécher, en autoclave ou en lit semi-fluidisé. Les expériences se sont faites sur 25 g ou 50 g de sol car c'est un format d'échantillons pratique à manipuler, qui minimise la consommation en produits chimiques et qui est représentatif de l'hétérogénéité du sol.

Les figures 3-1, 3-2, 3-3, 3-4 résument et expliquent bien la procédure expérimentale du projet. Plus de détails sont disponibles sur la procédure expérimentales dans les sections correspondantes des chapitres 4, 5 et 6.

### 3.4 Organisation des articles

Les articles abordent dans un ordre logique l'oxydation des C10-C50 (article 1), la chélation des métaux lourds (article 2) et l'oxydation des sols pour mieux extraire les contaminants hydrocarbures ou métaux lourds dans un traitement combiné (contenu d'un potentiel article 3).



Figure 3-1: Séchage et tamisage d'une chaudière de sol.



Figure 3-2: Lorsque la chaudière de sol est très hétérogène, homogénéisation d'un lot de sol (environ 100 g) et pesage de 25 g ou 50 g de sol par expérience. Prise d'un échantillon du lot homogène.





Figure 3-3: Expérience d'oxydation sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  dans un autoclave à température contrôlée.



Figure 3-4: (Gauche) Montage d'oxydation sous  $\text{CO}_2$  en lit semi-fluidisé. La pression totale du système est de quelques pouces d'eau. Le montage a été modifié plusieurs fois.

Figure 3-5: (Droite) Expérience de lixiviation des métaux lourds par une saumure de  $\text{NaCl}$  20 wt% contenant du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué.

## **CHAPITRE 4 : ARTICLE 1 : SODIUM HYPOCHLORITE OXIDATION OF PETROLEUM ALIPHATIC CONTAMINANTS IN CALCAREOUS SOILS**

### **4.1 Présentation de l'article**

Cet article a été accepté pour publication dans *Chemosphere* en novembre 2015.

Auteurs : François Picard, Jamal Chaouki

Cet article rapporte les premiers travaux de recherche originale sur l'oxydation des C10-C50 réalisée sur le sol A C10-C50 contaminé au niveau C-D (voir section 1.3). L'objectif de cette recherche originale était de trouver une façon d'oxyder la contamination en utilisant le NaClO et en minimisant autant que possible le dosage d'oxydant nécessaire. Ces travaux ont été jugés nécessaires car l'oxydation de ce sol calcaire par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produisait une émulsion difficilement contenable en bécher. Cette émulsion correspond à la réaction du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec les carbonates du sol, une réaction secondaire à éviter et qui justifie ces efforts pour la réalisation de ces travaux de recherche originale.

Cet article s'inscrit dans cette thèse pour les raisons suivantes :

- Cet article concerne l'objectif de recherche principal de cette thèse, celui du développement d'une technique originale de remédiation des sols (voir section 1.2).
- Cet article vise à répondre à la 1<sup>ère</sup> hypothèse de recherche (voir section 3.1) portant sur l'oxydation des contaminants pétroliers par un oxydant faible.

## 4.2 Abstract

This research project investigated the sodium hypochlorite (NaClO) oxidation of aliphatic petroleum contaminants (C10-C50) in a calcareous soil (average 5473 ppm C10-C50, 15 wt% Ca), which had been excavated from a contaminated industrial site. The decontamination objective was to lower the C10-C50 concentration to 700 ppm. CO<sub>2</sub> acidity was used in the project to boost the NaClO oxidation yield and seems to have played a role in desorbing the natural organic matter. The experimental conditions were a 2- to 16-h reaction time, at room temperature, with a 1 to 12.5 wt% NaClO oxidative solution and a fixed 2:1 solution-to-soil ratio. With a 3 wt% NaClO solution and with a CO<sub>2</sub> overhead, the NaClO dosage requirement was maintained below 60 g NaClO / g of oxidized C10-C50 over the entire decontamination range. The strong chlorine smell remaining after the reaction was completed suggests that part of the NaClO requirement can be recycled. Except traces of chloroform, there were no regulation-listed organochloride contaminants detected on either the treated soil samples or leachates and the total count of chlorinated compounds in treated soil samples was below the detection limit of 250 mg/kg. The NaClO oxidation mechanism on aliphatic substrates might be triggered by transition metals, such as manganese, but no attempt has been made to investigate the oxidation mechanism. Further investigations would include a constant-fed NaClO system and other techniques to lower the required NaClO dosage.

Keywords: contaminated soil, diesel, sodium hypochlorite, oxidation

### 4.3 Introduction

Industrial activities are susceptible to contaminate the soil surrounding its operating sites. This soil has to be decontaminated when the industrial activities cease. This decontamination effort has a high cost and thus many former industrial sites are left contaminated. This contamination poses a burden to further develop these sites most often located on valuable real estates. Every major urban center in North America faces this situation. As an example, 350 M\$ would be required to decontaminate the amount of unused industrial sites in the east island of Montreal estimated to 8.5 million square meters (CCEM, 2013). There is therefore a high incentive to develop an economical process to decontaminate these sites.

Commercial-scale soil remediation of petroleum-based compounds is most often performed in soil piles and the remediation treatment is either biological or chemical oxidation. The soil piles suffer certain disadvantages in spite of their simplicity. First, the efficiency of the pile treatment is strongly dependent on the soil permeability. For this reason, a clay or loamy soil is much harder to decontaminate than a sandy soil. Other disadvantages are the large land area required to place the soil piles, the constant monitoring of humidity, biological activity and temperature. These disadvantages add to the extended time required to complete the reaction. Moreover, soil treatment could be more economical in a permanent treatment center rather than on the contaminated site (Toffoletto et al., 2005). Based on these considerations, there is an opportunity to develop a decontamination process that would speed up the remediation of petroleum-contaminated soils.

Almost all reported works on soil contaminant oxidation use the following strong oxidants:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{O}_3$ .  $\text{H}_2\text{O}_2$  is used in Fenton and Fenton-like oxidation reactions. These reactions require soluble Fe to be activated and therefore the reaction rate is minimal at pH 8 (Buragohain et al., 2013) due to the low Fe solubility.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  shows a very low oxidation yield and is particularly inefficient to oxidize n-alkanes (Yen et al., 2011; Usman et al., 2012). Furthermore, the free hydroxyl radicals generated by  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  oxidation mechanisms are neutralized by the soil carbonates found in calcareous soils. In the case of  $\text{O}_3$ , reported experiments

are most often run dry and thus the impact of the natural soil humidity is not taken into account (Li et al., 2014). Few of these published works specifically report C10-C50 oxidation with a particular emphasis on C25-C50, which are not diesel contaminants. Moreover, few published results targeted a contamination level suitable for soil reuse (usually 700 TPH mg/kg or less).

NaClO is a relatively weak oxidant and most often has been neglected in the literature on soil remediation. The literature on the NaClO oxidation of petroleum contaminants is therefore scarce and basically reports that this avenue does not provide good results (Renneberg and Dudas, 2002; Ferguson et al., 2004). A few reasons explain why NaClO didn't attract more interest. First, there is the risk of synthesizing organochlorides from the petroleum contaminants that are more tightly controlled than petroleum contaminants. Second, NaClO solutions causes an odor nuisance due to the hypochlorous acid (HClO) desorption that would necessitate an odor abatement device in a field practice. Third, a liquid waste stream is generated from the NaClO oxidation of soil contaminants. This liquid stream would have to be neutralized or reused in a field practice. There are advantages to use NaClO in a field practice. First of all, NaClO is a low cost oxidant less expensive than  $\text{KMnO}_4$  solutions. Also, diluted NaClO solutions can be synthesized on-site from an affordable NaCl supply with a commercial electrolytic kit. These advantages have to be weighed against the above-listed disadvantages and uncertainties.

The objective of the article is to present a NaClO-based oxidation process to treat soils contaminated with petroleum aliphatic compounds (C10-C50). The article is organized to provide experimental data on the NaClO oxidative reaction and possible strategies to improve its reaction yield. These strategies are the use of  $\text{CO}_2$ -assisted oxidation, a soil pre-treatment consisting in neutralizing the soil with lime prior to oxidation and multiple-batch oxidation. The NaClO instability over time and the ageing of the soil sample are addressed in this research project.

## **4.4 Theoretical background**

### **4.4.1 Interference of Ca in the oxidation of soil content**

A pH neutral soil with a high Ca content limits the oxidation reaction of strong oxidants. First, naturally occurring carbonates in neutral soils interfere with the hydroxyl radicals that are generated by the  $\text{H}_2\text{O}_2$  mechanism.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  also follows a radical oxidation mechanism and are reported less efficient to oxidize petroleum contaminants in Ca- or Na-rich reaction media (Liang and Guo, 2012). The Ca content also constitutes preferential adsorption sites for hydrocarbon contaminants that would become occluded and thus be less accessible to biodegradation (Besalatpour et al., 2010). Based on these reported results, a high Ca content means a higher resistance to biological or chemical oxidation.

### **4.4.2 NaClO non-catalytic oxidation of substituted substrates**

NaClO with no catalyst reacts with substituted molecules. This mechanism seems to be dependent on the substrate to be oxidized, the pH and the NaClO concentration. The overall oxidation kinetics would be 1st order with respect to the substrate provided that NaClO is available in high excess. Depending on the substrate composition, the reaction steps might include the formation of a transition chlorinated intermediate (Eliason et al., 1991). Under neutral to basic pH, the oxidized product does not bear any chloride, the end product is NaCl (Weast and Astle, 1980) and the O atom is transferred to the substrate's end products. On the other hand, organochlorides are synthesized by NaClO oxidation under acidic pH (Nadupalli, 2011). Most of these general features certainly apply to NaClO soil oxidation but they don't explain why a saturated hydrocarbon bearing no substitution can be oxidized by NaClO.

### 4.4.3 NaClO catalytic oxidation of saturated substrates

The non-catalytic mechanisms do not indicate how the reaction initiates when the substrate is an alkane. An undefined initial chlorination step could also be involved in the NaClO oxidation of alkanes. The clay transition metals might play a role in this initial chlorination step. Based on the data available in the literature, Mn organocomplexes (Liu and Groves, 2010; Asadullah et al., 1998) and Ni organocomplexes (Querci, 1990) could catalyze the halogenation of C-H bonds to form C-Cl bonds in the presence of NaClO at ambient temperature. Soluble inorganic Mn salts could also generate hydroxyl radicals from NaClO as it was measured in a 20-ppm NaClO solution (Liu et al., 2012). The clay contains trace amounts of Mn, which catalyzed the  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  oxidation of an artificially diesel-contaminated soil (Do et al., 2010). This catalysis could also apply to NaClO oxidation of weathered soil. The hypothesis of a possible catalytic role played by the soil Mn complexes has to be weighed against the fact that trace heavy metals rapidly degrade NaClO into NaCl (Church, 1999). From another point of view, humic acids bearing hydrophobic sites could also be involved in facilitating petroleum contaminant chlorination by NaClO (Georgi et al., 2007). The search for an explanation is on-going.

### 4.4.4 Organochloride formation potential

The formation of organochlorides due to the bleach mechanism is a concern. According to chemistry references (Ege, 1994; Huot and Roy, 1999), organochlorides undergo nucleophilic substitution or elimination when the reaction media is at a neutral/basic pH. In this research project, this nucleophilic substitution is warranted by the soil natural alkalinity (Ca, K, Na, Mg). Furthermore, long-lasting organochlorides would only be produced in very diluted NaClO solutions as organochlorides have not been detected in 1-wt% NaClO solutions (Jackman and Hughes, 2010).

## **4.5 Experimental**

### **4.5.1 Materials**

The aged contaminated soil comes from a 10-ton pile on a dumping pad. A bucket was filled with this soil and named “soil A”. The soil sample was then dried at room temperature for a week and sifted using a 2.5 mm sieve to recover the fines. During the entire research project that extended over more than a year, the soil sample was kept at room temperature in a closed cabinet. The composition and some other properties for soil A are shown in Table 1. This hexane soluble content in Table 1 shows that about 5 wt% of the total soil mass constitutes potential adsorption sites for the C10-C50 contaminants.

### **4.5.2 Soil washing experiments**

All oxidation experiments were performed on batches of 25 g of the above mentioned fines at room temperature under ambient laboratory lighting. 50 mL of oxidative solution was used. The solution-to-soil ratio was set to 2:1 for all experiments. This ratio was chosen because it is anticipated to be more practical to reproduce on a larger scale. Moreover, the solution-to-soil ratio could have little influence on the oxidation yield as it was reported for the remediation of a diesel-contaminated soil by the Fenton reagent (Buragohain et al., 2013). In this research project, the experiments lasted between 2 to 24 hours and the solids were recovered from the solution by filtration with a Whatman #1 paper. The cake was carefully washed and dried at room temperature before analysis of the soil residual C10-C50 concentration. Some experiments were repeated over the same month for consistency.

CO<sub>2</sub>-assisted oxidation reactions were performed in a Buchi mini-autoclave glass reactor. The CO<sub>2</sub> pressure was varied between 10 to 60 psig to measure a possible proportional CO<sub>2</sub> effect. CO<sub>2</sub> was



fed to the autoclave via a gas cylinder connected to a fully-opened gas rotameter. A manometer 0-120 psi screwed on top of the autoclave made it possible to follow the pressure change over the course of the reaction. The valve on the CO<sub>2</sub> feed line was turned off 30 minutes after the closing of the autoclave. This means that 30 minutes after the reaction initiation, the manometer indicated the pressure evolution in the autoclave. All other experiments were performed in a closed beaker.

The oxidation solutions were prepared by diluting the specified amount of concentrated NaClO solution in water. Two different NaClO supplies were used. The first was concentrated NaClO at 10-15 wt% bought from Sigma Aldrich and kept at 4°C. The second was a commercial concentrated NaClO at 10.8 wt%, a typical pool maintenance product, and it was kept at room temperature.

### **4.5.3 Soil neutralisation experiments**

Soil neutralization experiments were performed on 25 g of soil A with a solution-to-soil ratio set at 2:1 as well. Calcium hydroxide (Ca(OH)<sub>2</sub>) was used as the neutralization base. The pre-treatment consisted of mixing 0.20 g of Ca(OH)<sub>2</sub> with the soil slurry for 2 h in an open beaker at room temperature. At the end of this pre-treatment reaction, the slurry was filtrated and the cake was recovered for the oxidation reaction.

### **4.5.4 Analysis performed by external accredited laboratories**

C10-C50 content analysis was performed following extraction procedure MA.400 – HYD 1.1 (CEAEQ, 2015). This procedure consisted of extracting the soil organic content in hexane and performing the GC-FID analysis on the hexane extract.

Soil metal content was analyzed by ICP-MS according to procedure MA.200-Mét.1.2 (CEAEQ, 2015). This procedure consisted of the HCl/HNO<sub>3</sub> soil leaching under near boiling conditions and performing the ICP-MS analysis on the leachate.

The long-lasting formation of organochlorides has also been analyzed on liquid and soil samples obtained after the oxidation experiments. Listed organochloride analysis were performed following extraction procedure MA.400-Phé 1.0 (CEAEQ, 2015). This procedure also consisted of solvent extraction on the soil sample followed by GC-MS analysis of the organic extract. All organochloride compounds controlled by the regulation are listed in the supporting information (SI) file. The analysis of the total organochloride content was obtained by calorimetry according to procedure MA.400-Hal 1.1 (CEAEQ, 2015).

XPS analysis was performed on soil samples to quantify the soil surface metal composition change due to NaClO oxidation. The XPS equipment is a VG Escalab MKII using a Mg K $\alpha$  source.

Tableau 4-1: Soil A main characteristics.

Component	Units	Soil A
<b>General properties</b>		
Appearance	-	clayish
Acidity	pH	neutral
<b>Inorganic constituents</b>		
Al	mg/kg	7120
Ca	mg/kg	146000
Fe	mg/kg	15300
K	mg/kg	1690
Mg	mg/kg	7050
Mn	mg/kg	317
Pb	mg/kg	262
<b>Particle size distribution</b>		
Silt and clay (2-50 $\mu$ m)	wt%	5
Fine sand (50-250 $\mu$ m)	wt%	70
Coarse sand (0.25-2 mm)	wt%	25
<b>Organic constituents</b>		
Hexane soluble	wt%	4.8%
<b>Petroleum contamination</b>		
C10-C24	mg/kg	1590 $\pm$ 124 (51%)
C25-C50	mg/kg	3883 $\pm$ 256 (49%)
C10-C50	mg/kg	5473 $\pm$ 381 (100%)
HAP	mg/kg	not detected

## 4.6 Results and discussion

The main results of this research project are presented in Figs. 1 to 3, where brackets indicate how to compare the experiments. In the figures, the NaClO dosage is expressed on the abscissae as grams of NaClO salt used for each experiment. The numbers inscribed above the strips are the specific NaClO dosage (expressed as grams of dosed NaClO per grams of oxidized C10-C50) and the oxidation yield expressed as a percentage. Consequently, the higher specific NaClO dosages are proportional to the less efficient experimental conditions. The specific NaClO dosage safely overestimates the specific NaClO consumption. The specific NaClO consumption means the quantity of NaClO salt that is required to oxidize a given amount of C10-C50 in a given experiment. It is the specific NaClO consumption that is of interest to know for a field application. The experimental data that were used to produce Figs. 1 to 3 is available in the SI file. The error bars represent the standard deviation for repeated experiments performed during the same month. The average of these experiments is shown as a single bar on the figures.

### 4.6.1 Influence of CO<sub>2</sub> acidity on the oxidation yield

CO<sub>2</sub> was used to lower the reaction pH and thus to increase the oxidation rate due to the NaClO equilibrium reaction shift towards HClO. Lowering the NaClO oxidation pH has been exploited previously to maximize the NaClO oxidation reaction in soils where the reaction pH was controlled to pH 8 by the injection of HCl (Mikutta et al., 2006). This pH adjustment technique can be expensive when the soil has a high alkalinity content. One way to circumvent this problem is to use the reversible dissolution of CO<sub>2</sub>, a weak acid gas, to lower the oxidizing solution pH.

Fig. 1 compares the results of NaClO oxidation reactions with and without a 40-psig CO<sub>2</sub> overhead. All reactions summarized in Fig. 1 including repeated experiments were performed during the same month shortly after receiving, drying and sifting the contaminated soil. Furthermore, the coupled

reactions (with and without CO<sub>2</sub>) were performed the same day to ensure the same NaClO strength and soil ageing. No reaction without CO<sub>2</sub> was performed for the second set of coupled reactions and the dashed bar is an estimation.

As shown in Fig.1, CO<sub>2</sub> has a marked effect on catalyzing the oxidation reaction. Except above the first bracket, CO<sub>2</sub> reduces at least by half the specific NaClO dosage and causes the oxidation yield to be somehow linear to the NaClO content. CO<sub>2</sub> has another marked effect on the oxidation reaction. The oxidation yield is similar ( $\pm 15\%$ ) for the entire C10-C50 range with a CO<sub>2</sub> overhead. Without a CO<sub>2</sub> overhead, the oxidation yield for the C25-C50 range is about 70% less than the C10-C24 oxidation yield. More details about this result are available in the SI file.

Also shown on Fig. 1, there is no linearity between the NaClO dosage and oxidation yield without a CO<sub>2</sub> overhead. A possible explanation for this lack of proportionality is to correlate the oxidation yield to soil ageing taking place over that month. Experiments shown above the fourth bracket on Fig. 1 were performed at the end of that month while experiments shown above the third bracket were performed over the entire month. Overall, with no CO<sub>2</sub> overhead, the soil was getting harder to oxidize as the project was moving forward.

The CO<sub>2</sub> overhead pressure does not seem to have a proportional effect on the oxidation yield. Experiments were conducted with a CO<sub>2</sub> overhead pressure varied between 10 to 60 psig CO<sub>2</sub> to measure a possible proportional effect. There was no clear correlation that could be traced between CO<sub>2</sub> pressure and oxidation yields. CO<sub>2</sub> generated from the oxidation reaction caused a 2 to 3 psi increase of the autoclave pressure. Therefore, this generated CO<sub>2</sub> couldn't have influenced the reaction.

The pH adjustment might not be the only contribution from CO<sub>2</sub> to obtain a higher oxidation yield. The dissolved CO<sub>2</sub> forms bicarbonate ions at neutral pH. These ions may dissolve soil organic matter and this dissolution would be the limiting step to the oxidation of organic matter (Mikutta et al., 2005). A competition might also exist between the CO<sub>2</sub> acid gas (pKa 6.37) and the released

HClO (pKa 7.50) to neutralize the bleach NaOH. Based on this competition, HClO would remain in gaseous form until it oxidizes a substrate. This hypothesis has been validated by measuring the CO<sub>2</sub> consumption at the beginning of each experiment.

#### **4.6.2 Influence of reaction time and of a soil pre-treatment on the oxidation yield**

The influence of the reaction time on the oxidation yield has been investigated and the results are shown above the first bracket in Fig. 2. The oxidation reaction time had a limited impact on the oxidation yield. Reaction time for these batch experiments was varied between 2 to 16 h. For a same NaClO concentration and with a CO<sub>2</sub> overhead, the oxidation yield increased by only 15% for the 16-h experiment compared to the 2-h experiment. This result is difficult to compare with the literature because the oxidation yield is subject to the experimental set-up, contamination age, soil type and type of petroleum contaminants. However, because most of the oxidation reaction takes place within the first 2 h, the reaction is fast enough for an efficient scale-up of the system.

A soil pre-treatment has been investigated to increase the oxidation yield without increasing the NaClO dosage. The experimental procedure is explained in section 3.3. Results of this investigation are shown above the last 2 brackets in Fig. 2. The hypothesis that motivated this pre-treatment was that Ca(OH)<sub>2</sub>, a low-cost base, would displace part of the natural organic matter and thus improve the contaminants accessibility to oxidation. As shown in Fig. 2, the results are mitigated and no clear conclusion can be drawn. There are two reasons that can explain why this hypothesis has not been validated. The Ca(OH)<sub>2</sub> dosage was possibly too low or only a strong base such as NaOH can displace the natural organic matter (Nortcliff et al., 2000). This soil pre-treatment has not been pursued further in this project.

### **4.6.3 Influence of the NaClO dosage on the oxidation yield**

The NaClO dosage is an operating parameter that has a significant influence on the oxidation yield. A controlled NaClO dosage is a technique that can lower the required specific NaClO dosage and increase the oxidation yield. Fig. 3 compares 2 techniques to lower the specific NaClO dosage. The first technique is increase the NaClO concentration under a CO<sub>2</sub> overhead as it was discussed in section 4.1. The second technique shown above the second bracket is to perform a 2-batch experiment. The 2-batch experiment consisted of performing a 1-batch experiment, filtrating the slurry without washing the cake and mixing the cake with a fresh oxidative solution to undergo another batch experiment. In this 2-batch experiment, the specific NaClO dosage remains the same at 26 g NaClO / g of oxidized C10-C50 but the oxidation yield is much higher. This result opens the door for a counter-current leaching that would maximize the oxidation yield.

## **4.7 Experimental difficulties**

### **4.7.1 Soil sample ageing**

A standard experiment was repeated several times over the course of this research project for consistency. The oxidation yield for this standard experiment was never the same and it decayed over time indicating an ageing mechanism. The first hypothesis to explain this ageing mechanism was the NaClO ageing mechanisms themselves. A bleach solution will degrade by itself over time by various mechanisms. A decrease of about 15% in bleach oxidizing power due to these mechanisms has been reported after 70 days of storage for a 9-wt% bleach solution (Church, 1999). The decrease in oxidizing power observed during this research project for a similar NaClO supply was 40% of its initial value after 50 days. Therefore, the NaClO slow degradation over time alone cannot explain the ageing mechanism observed. Thus, there is a soil ageing mechanism that accounts for this oxidation yield decrease.

A few studies have been dedicated to explain soil ageing. In a proposed mechanism, ageing is directly associated to the soil specific surface area (Chung and Alexander, 1999; Alexander, 2000). In this mechanism, the hydrophobic contaminants adsorb onto hydrophobic adsorption sites, mostly nanoscale pores, which are located deep inside soil particles. This ageing mechanism is necessarily related to the soil clay content. Ageing could also be proportional to the natural soil organic matter as observed elsewhere (Liu et al., 2012). Soil ageing is simulated keeping the soil sample dry, in the dark and at room temperature (Liu et al., 2012; Serrano and Gallego, 2006; Khalladi et al., 2009). This research project extended over more than a year and the soil samples were kept dry in a closed cabinet. For this reason, an extended ageing mechanism could have taken place and increased the soil resistance to chemical treatment.

#### **4.7.2 Mass balance on Cl and organochloride formation**

Most NaClO at the end of the oxidation reaction is converted to NaCl that ends up in the leachate. Another part of the original chlorine is desorbed from the solution as HClO and can be neutralized with NaOH in a fume scrubber and recycled. Therefore, any Cl content in the liquid or gaseous phase doesn't represent an oxidant loss. The oxidant loss corresponds to the amount of Cl that adsorbed on soil particles or that reacted with soil content after the oxidation treatment.

The amount of oxidant loss in the soil was estimated by XPS and ionic chromatography. XPS analysis was performed to count the total Cl anions in a treated soil sample no matter to which atom it was bonded. Given a soil specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), these XPS results were in the same order of magnitude (expressed as  $\text{mg}/\text{kg}$ ) than the results obtained by ionic chromatography, which are a measure of soluble inorganic Cl compounds. The conclusion that is drawn is that oxidant loss was negligible based on these analysis. The results of these analysis are reported in the SI file.

This Cl mass balance doesn't give any information on the formation of organochlorides in the treated soil. To this effect, the organochloride analysis was performed as described in section 3.4.



Based on the results of these analysis, the treated soil contains no listed chlorophenols and no listed aliphatic organochlorides except chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ).  $\text{CHCl}_3$  was measured up to 0.5 mg/kg, a negligible value for soil reuse. The organochlorides listed in the regulation are available in the SI file. The total content of organochloride compounds was below the detection limit of 250 mg/kg, a negligible value for soil reuse as well. Based on the results of these analysis, it was concluded that organochloride formation was not an issue in these experimental conditions.

## 4.8 Conclusion

The results reported in this research project showed that it is possible to oxidize C10-C50 contaminants using a weak oxidant ( $\text{NaClO}$ ) without any substantial radical oxidation mechanism involved. No attempt has been made to explain the  $\text{NaClO}$  oxidation mechanism. However, the oxidation of the higher alkanes (C25-C50) didn't add to the lower alkanes (C10-C25) content indicating that decarboxylation is part of this oxidation mechanism. The lowered pH induced by  $\text{CO}_2$  favored the  $\text{NaClO}$  oxidation mechanism. On the other hand,  $\text{CO}_2$  might have played a role in desorbing the natural organic matter and improving the oxidation selectivity for aliphatic petroleum contaminants. A lime wash pre-treatment was investigated as a possible reaction step to increase the oxidation selectivity for petroleum contaminants. This pre-treatment was not successful enough to improve the selectivity and the idea was abandoned. Sequential batch  $\text{NaClO}$  oxidation treatment was successful in lowering the specific  $\text{NaClO}$  dosage. The specific  $\text{NaClO}$  dosage which estimates the  $\text{NaClO}$  cost is conservative considering that no mass balance on active  $\text{NaClO}$  prior to and after oxidation was performed. A continuation of this project would further investigate ways to lower the  $\text{NaClO}$  cost.

## 4.9 Acknowledgements

We are thankful to Pr. Davit Zargarian (Université de Montréal) and Mr Samuel Roger (Signaterre Environnement) for their help in this project.

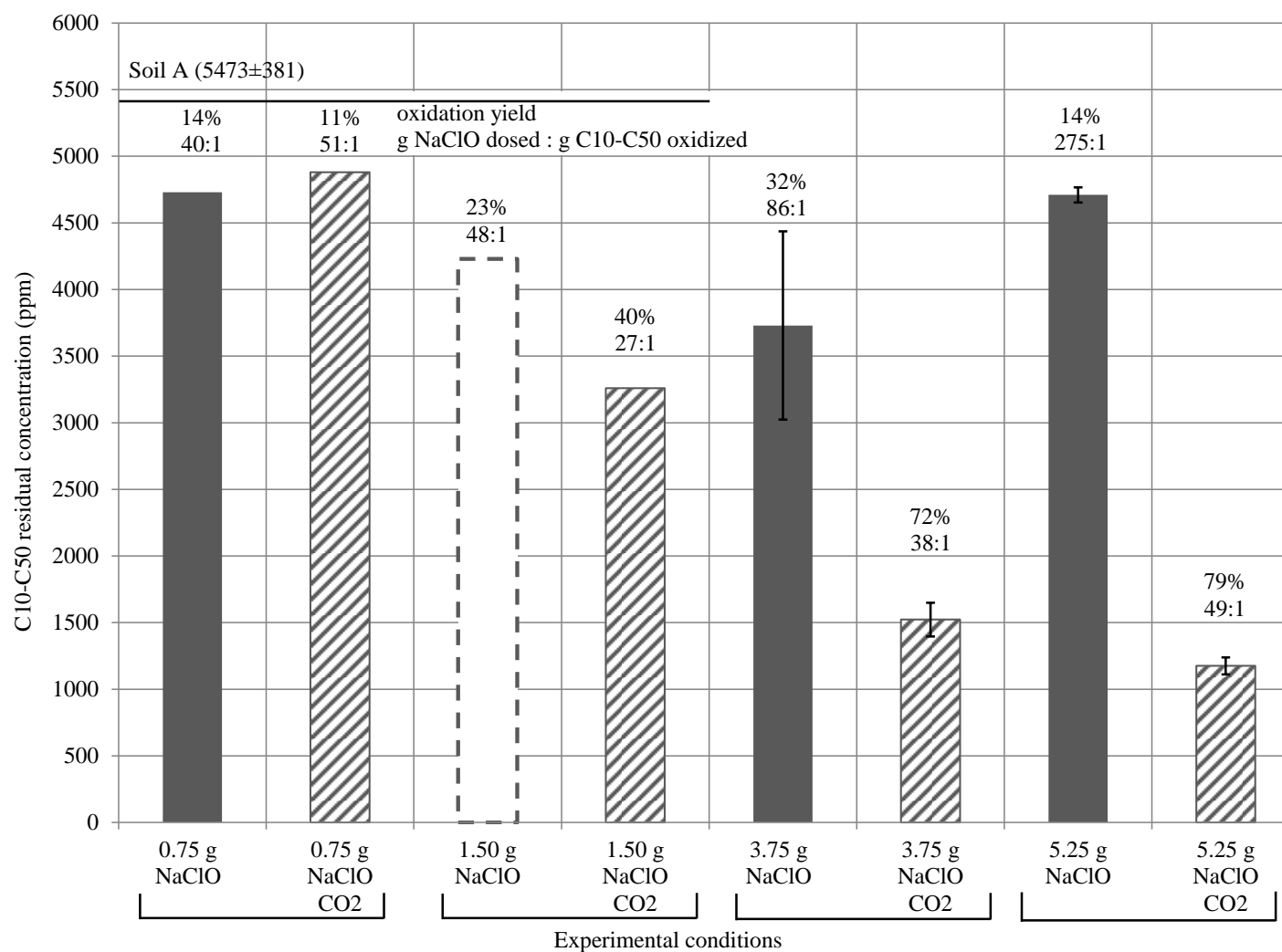


Figure 4-1: Influence of a CO<sub>2</sub> overhead on soil A residual C10-C50 concentration. All experiments have been performed the same month over a 2-h reaction time on 25 g of soil A and with the same NaClO supply.

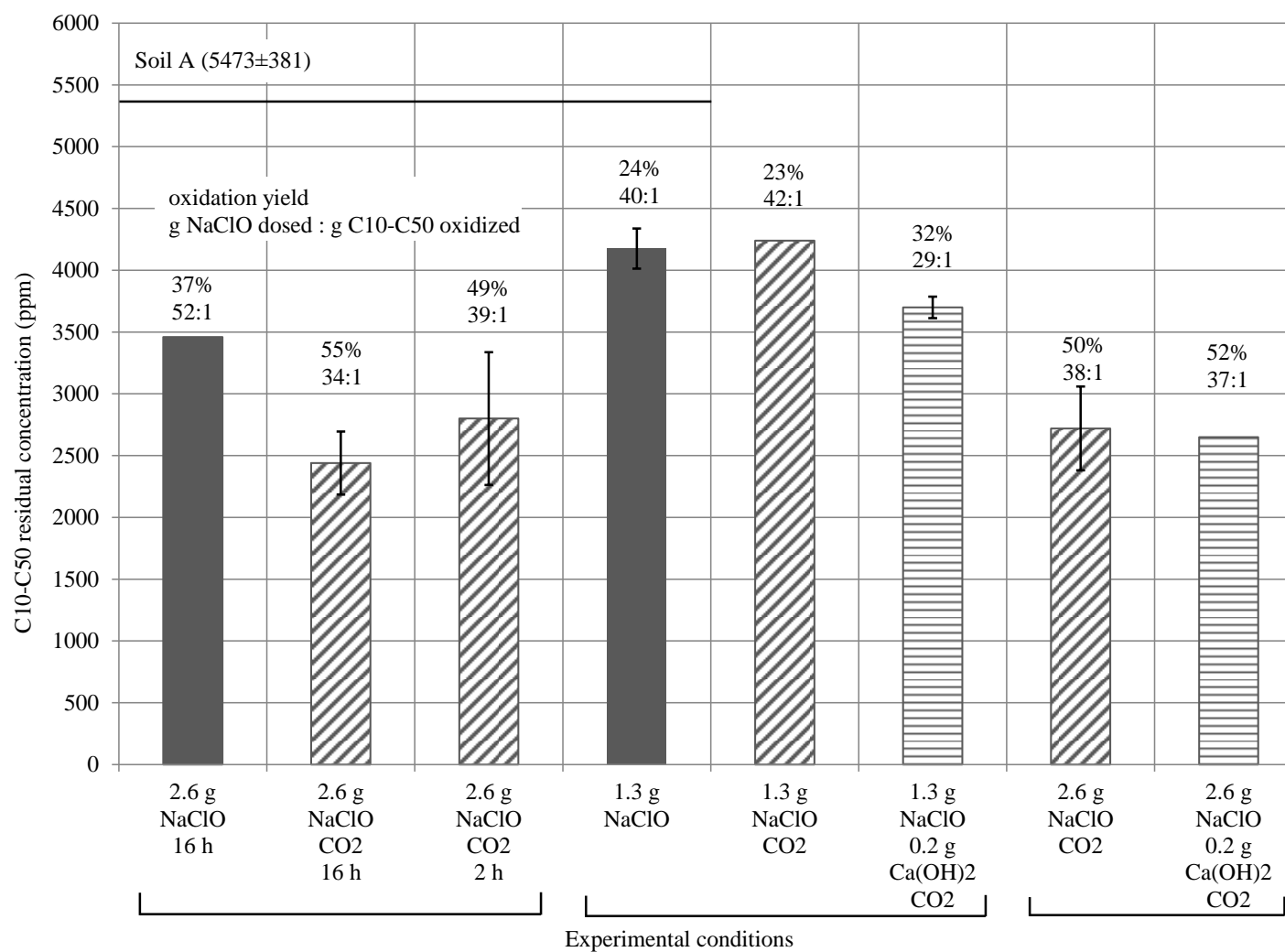


Figure 4-2: Influence of a CO<sub>2</sub> overhead, reaction time and lime soil neutralization on soil A residual C10-C50 concentration. All corresponding experiments have been performed the same month over the same reaction time (2 to 16 h) on 25 g of soil A and with the same NaClO supply.

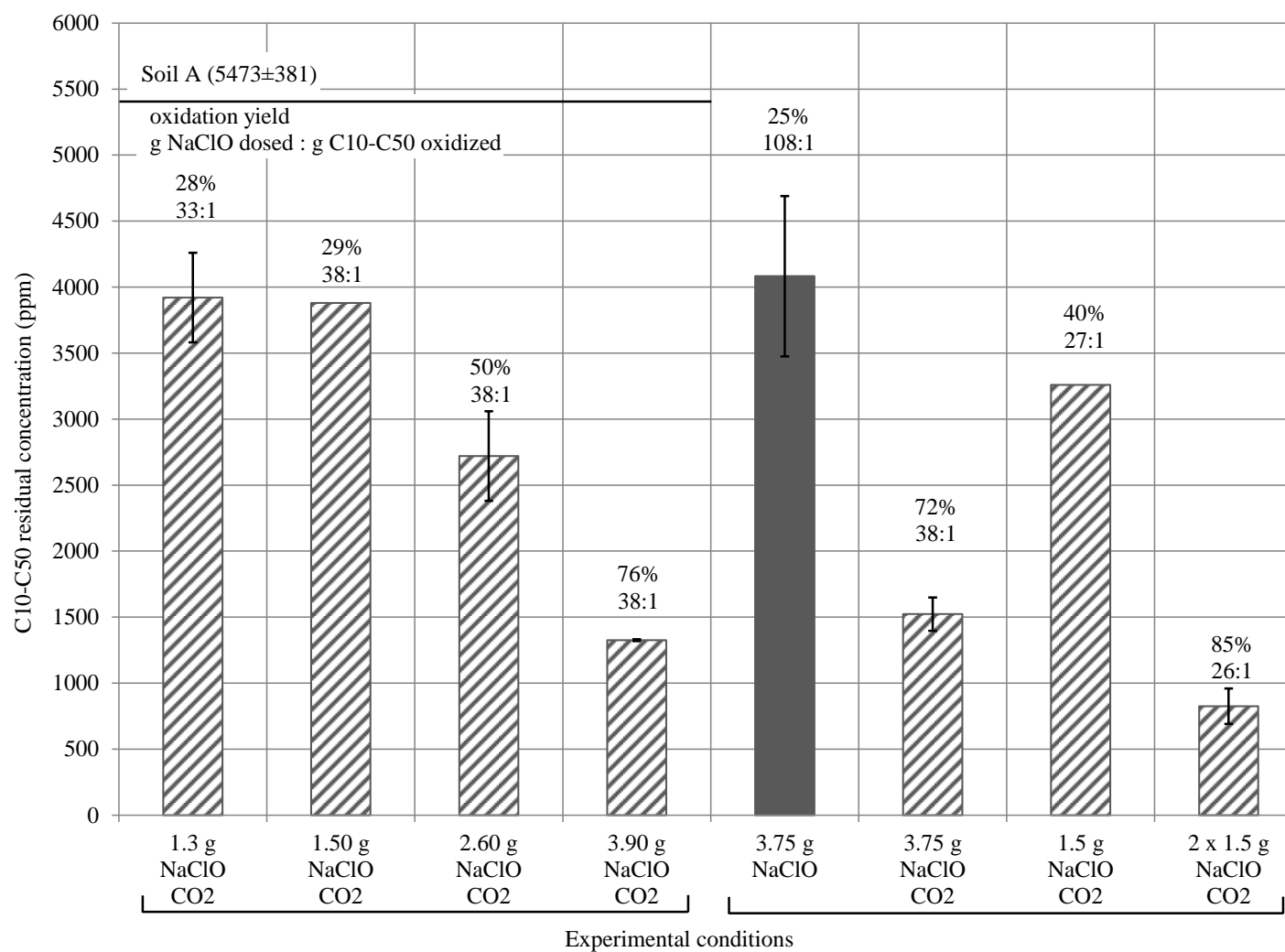


Figure 4-3: Influence of the NaClO initial concentration with a CO<sub>2</sub> overhead on soil A residual C10-C50 concentration. All reactions have been realized during the same month over a 2-h reaction time on 25 g of soil A and with the same NaClO supply.

## **CHAPITRE 5 : ARTICLE 2 : SELECTIVE EXTRACTION OF COPPER, LEAD AND ZINC FROM A CALCIUM-RICH CONTAMINATED SOIL BY A MODIFIED NTA**

### **5.1 Présentation de l'article**

Cet article a été soumis à *Chemosphere* en novembre 2015.

Auteurs : François Picard, Jamal Chaouki

Cet article rapporte les premiers travaux de recherche originale sur la chélation des métaux lourds réalisée sur le sol A Cu Pb Zn et le sol B Cu Pb Zn contaminés au niveau B-C (voir section 1.3). L'objectif de cette recherche originale était de trouver une façon d'accroître la sélectivité et la solubilité des complexes chélates en modifiant la forme ionique du chélateur acide NTA. Ces travaux étaient nécessaires car dans les expériences préliminaires de chélation sur ces 2 sols, environ 50% du NTA était perdu dans le sol ce qui est inacceptable pour une mise à l'échelle de ces expériences.

Cet article s'inscrit dans cette thèse pour les raisons suivantes :

- Cet article concerne l'objectif de recherche principal de cette thèse, celui du développement d'une technique originale de remédiation des sols (voir section 1.2).
- Cet article vise à répondre à la 2<sup>e</sup> hypothèse de recherche (voir section 3.1) portant sur la protection par des amines des groupements carboxyliques des chélateurs commerciaux.

## 5.2 Abstract

The objective of this work was to evaluate the performance of a buffer chelant on Cu, Pb and Zn extraction from an old Ca-rich contaminated soil (average 1800 ppm Cu Pb Zn, 4.5 wt% Ca). The usefulness of the buffer chelant is to increase the selectivity for heavy metal extraction and to minimize chelant loss in the soil. The buffer chelant was ethylenediamine-nitrilotriacetic acid (NTA.3EDA) and its performance was compared to that of commercial acid chelant NTA. A leach solution at room temperature comprising 2 wt% NTA showed on average a mass selectivity of 1 Cu Pb Zn : 20 Ca Fe extracted. This ratio could be lowered to 1 Cu Pb Zn : 5.5 Ca Fe for roughly the same extraction yield and for the same chelant molar dosage using a leach solution comprising 4 wt% NTA.3EDA. The NTA.3EDA reaction mechanism is unclear and generates highly stable heavy metal complexes that cannot be neutralized by NaOH. The NTA.3EDA extraction mechanism can be assisted by a CO<sub>2</sub> overhead that contributes to lowering the formation of Ca-chelant complexes. Lime neutralization and NaClO oxidation were also tested to increase the heavy metal availability prior to chelation. Lime addition didn't provide any substantial results and NaClO oxidation gave mitigated results – the extraction yield was either doubled or remained the same.

Keywords: contaminated soils, heavy metals, chelation, calcium.

### 5.3 Introduction

Cu, Pb and Zn are common contaminants found in contaminated soils. The most reported technique to extract these contaminants is in-situ or ex-situ leaching (Dermont, 2008; Peters, 1999). Leaching is also part of advanced heavy-metal phytoextraction techniques (Bhargava, 2012; Evangelou, 2007). The extractants for the leaching of heavy metals from contaminated soils are diluted strong acids, diluted strong bases, surfactants (Mao et al., 2015), carboxylic acids or chelants.

Strong acids are the most universal extractants. HCl or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lead to stable and soluble Cu and Zn metal complexes while Pb can be easily solubilized with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in a NaCl brine (Dermont et al., 2008; Guemiza, 2014, 2015). Strong acids lack the required selectivity to leach only the heavy metal contamination. Diluted strong acids favorably react with Ca over transition metals even for soils with low Ca content (Hong et al., 2000). Furthermore, the acid-treated soil and the gypsum cake that is generated by the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leaching can be classified as a phytotoxic material if their pH stabilizes below a pH value of 5.5 (Cantin, 2000). Thus, other extractants are investigated.

The other extractants are diluted strong bases, carboxylic acids and chelants. Diluted NaOH at low temperature can be used to recover heavy metals by partially dissolving the soil organic content (Reynier et al., 2014). Nevertheless, the required NaOH dosage is substantial and it is recommended that the reaction mixture be heated. Carboxylic acids lack the required selectivity to leach only the heavy metal contamination. Furthermore, carboxylic acids produce unstable complexes with metals that can easily precipitate. Most commercial chelants are poly-carboxylic acid molecules bearing amine functionalities that create specific bonds for heavy metals. From all these extractants, chelants could be the most promising to be part of a soil remediation process.

The chelant selectivity for heavy metals is not sufficient to efficiently leach heavy metals from calcareous soils where Ca is expected to be leached in a much higher amount than heavy metals. In this regard, few strategies have been published to improve the chelant selectivity for heavy metals and, consequently, to reduce the dissolution of soil matrix minerals. Among these published

strategies are the partial neutralization of EDTA with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in order to lower the Ca dissolution (Papassiopi et al., 1999) and the partial modification of the EDTA chemical formula (Zhang et al., 2013, 2014). The lack of selectivity is not the only inconvenience encountered. The chelant low stability in water in comparison with inorganic salts and the chelant loss in soil are disadvantages as well. There is therefore a great deal of interest in finding a leaching process that would be robust enough to remediate selectively heavy metal contaminated soils.

The objective of the present article is to present leaching results based on a specific buffer chelant. This chelant is synthesized from the neutralization of commercial nitrilotriacetic acid (NTA) by ethylenediamine (EDA). The structure of the article initially provides experimental data on the buffer chelant leaching and subsequently discusses successive soil pretreatments to improve its reaction yield. These soil pretreatments are the use of  $\text{CO}_2$ -assisted leaching,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  soil neutralization and soil oxidation by  $\text{NaClO}$  prior to chelation.

## **5.4 Theoretical background**

### **5.4.1 Heavy metal speciation in soil**

The soil heavy metal speciation is useful to understand the heavy metal resistance to leaching. The speciation of soil with heavy metal contamination comprises 5 classes. These classes are cation exchangeable (1), bound to carbonates (2), bound to Fe or Mn oxides (3), bond to the soil organic matrix (4) and adsorbed onto the soil mineral matrix (5). A sequential extraction procedure exists to quantify the heavy metal speciation. This extraction procedure found in (Tessier, 1979) has, however, limitations. In this sequential extraction procedure, the repeated use of the same extractant from one class to another makes it difficult to distinguish the 5 above-mentioned classes (Parat, 2003; Schramel, 2000). Moreover, it could be the leaching time that is critical in distinguishing the first 4 speciation classes from one another (Jalali, 2007). A redistribution equilibrium can also be measured between these 4 speciation classes (Udovic, 2009). This



extraction procedure uses acetic acid to lower the leaching reaction pH. This is less useful when the soil has a high Ca content, a disadvantage that was reported decades ago (Tessier, 1979). Therefore, a robust heavy metal speciation in calcareous soils is hardly achievable. A sequential extraction procedure to determine the heavy metal speciation has not been undertaken in this research project based on these considerations. An order of magnitude of the maximum heavy metal extraction yield achievable by chelation was evaluated instead.

### **5.4.2 Formation of chelates**

Metal-chelant complexes are the neutralization product of a weak acid (the chelant) with a weak base (the earth metal or heavy metal). This neutralization is incomplete and, consequently, part of the water-insoluble chelant is lost in the soil. This equilibrium is function of the leachate content, temperature and ionic strength, which is specific for each application.

## **5.5 Experimental**

### **5.5.1 Materials**

The soil used in this project is an aged contaminated soil that comes from a contaminated soil treatment center. For this project, 2 buckets were filled with this soil. The contents of these 2 buckets were dried at 105°C overnight and sifted using a 2.5 mm sieve to recover the fines. The fines of the first bucket were further sifted dry and only the 80-315  $\mu\text{m}$  fraction was used for the experiments. This 80-315  $\mu\text{m}$  soil fraction is referred to as soil A. Soil B refers to the fines of the second bucket. The contaminated soil for both samples can be described as pH neutral silty sand with a 5% organic content. Table 1 lists the metal composition for soil A and B. Soils A and B have a different contamination distribution. As shown in Table 1, the Cu Pb Zn to Ca Fe molar

ratio of 1: 121 for soil A while it is 1: 72 for soil B. Based on this ratio, it would be almost twice as easy to selectively leach the heavy metal content in soil B compared to soil A.

Tableau 5-1: Composition of the contaminated soil A (sifted 80-315  $\mu\text{m}$ ) and soil B (sifted 0-2.5 mm). The metal content shown is for a 25 g soil sample as used in the experiments.

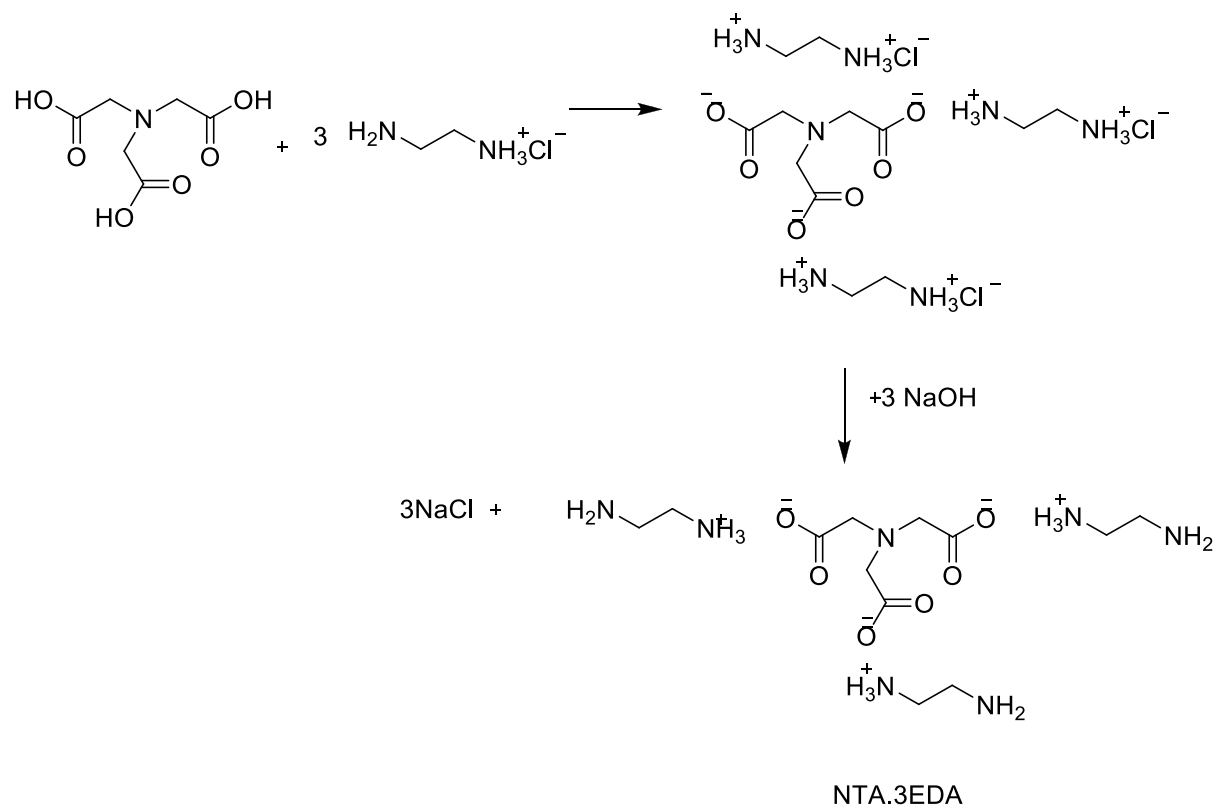
Elements	Soil A		
	Mass concentration ppm	Component content in a 25-g sample mg	Average moles content in a 25-g sample mmol
Al	$11175 \pm 670$	$279 \pm 16$	10
Fe	$28875 \pm 1209$	$721 \pm 30$	13
Ca	$53375 \pm 2242$	$1334 \pm 55$	33
Mg	$7622 \pm 348$	$190 \pm 8$	8
Mn	$345 \pm 13$	$8 \pm 0$	0
K	$1547 \pm 103$	$38 \pm 2$	1
Na	$371 \pm 60$	$6 \pm 3$	0
Cu	$462 \pm 13$	$11 \pm 0$	0.17
Pb	$755 \pm 93$	$18 \pm 2$	0.09
Zn	$343 \pm 20$	$8 \pm 0$	0.12
Cu+Pb+Zn	$1605 \pm 102$	$39 \pm 2$	0.38
Elements	Soil B		
	mass concentration ppm	component content in a 25-g sample mg	average moles content in a 25-g sample mmol
Al	$13050 \pm 1204$	$330 \pm 35$	12
Fe	$37375 \pm 2647$	$916 \pm 68$	16
Ca	$41200 \pm 5280$	$999 \pm 142$	25
Mg	$6717 \pm 922$	$157 \pm 11$	6
Mn	$350 \pm 19$	$8 \pm 0$	0
K	$1695 \pm 107$	$42 \pm 3$	1
Na	$373 \pm 55$	$8 \pm 1$	0
Cu	$686 \pm 121$	$18 \pm 2$	0.28
Pb	$883 \pm 178$	$22 \pm 4$	0.11
Zn	$514 \pm 31$	$12 \pm 0$	0.18
Cu+Pb+Zn	$2084 \pm 180$	$53 \pm 2$	0.57

### 5.5.2 Soil washing experiments

All oxidation and chelation experiments were performed on batches of 25 g of the above mentioned fines mixed with 50 mL of oxidative or chelating solution unless otherwise stated. Unless otherwise stated, a 2.5 wt% NaClO solution (1.3 g NaClO) was used for the oxidation experiments and the oxidation experiments were performed under a CO<sub>2</sub> overhead at ambient temperature. These experiments lasted 2 h, unless indicated otherwise. This reaction time was set based on reported results on the contribution of reaction time on the EDTA extraction efficiency (Zou et al., 2009; Zhang et al., 2010). The soil cake was recovered from the oxidation or chelation leachate by filtration with a Whatman #1 paper. The cake was carefully washed and dried at room temperature before analysis of the metal content in the leachate. The heavy metal analysis was performed on the combined leachate and cake wash water. CO<sub>2</sub>-assisted reactions were performed in a Buchi mini-autoclave glass reactor. The CO<sub>2</sub> pressure was set at 40 psig unless otherwise stated. All other experiments were performed in a closed beaker. The oxidation solutions were prepared by diluting the specified amount of concentrated NaClO solution in water. The NaClO supply concentration was 10.8 wt% (typical pool product) and it was kept at room temperature.

### 5.5.3 NTA.3EDA synthesis

The buffered chelant was prepared according to the following procedure. First, 375 mmol HCl were diluted in 150 ml water. This free HCl was then neutralized with 375 mmol of ethylenediamine (Sigma-Aldrich) to form the corresponding soluble salt. This salt allows only one amine functionality to further react with an acid. The available amine is neutralized with 125 mmol of NTA (Sigma-Aldrich). Finally, the ammonium cation is neutralized with NaOH. This neutralization reaction regenerates the amine. The buffered chelant is named NTA.3EDA in this article for the sake of brevity. The chelating solutions were prepared by dissolving 5.2 mmol of NTA.3EDA in 50 mL of water corresponding to a 4 wt% NTA.3EDA solution. All leaching experiments with NTA.3EDA used 5.2 mmol NTA.3EDA dissolved in 50 mL water to leach the heavy metal content in a 25-g soil sample. The reaction is shown in scheme 1.



Scheme 1. Synthesis of the buffered chelant NTA.3EDA.

### 5.5.4 Heavy metal analysis

The analysis of the metal content in the leachate and in soil samples was performed by an external accredited laboratory following the extraction procedure MA.200-Mét.1.2 (CEAEQ, 2015). In this procedure, the soil samples are digested in a HCl/HNO<sub>3</sub> solution under reflux and the leachate is analyzed by ICP-MS. The standard deviation on these analyses is negligible.

## **5.6 Results and discussion**

The results of this research project are summarized in Fig. 1 to Fig. 3 described below. The figures present Fe and heavy metal extracted content as well as the reaction pH. The experimental conditions are provided on the abscissae. The mass selectivity and the extraction yield for each heavy metal are presented above the bars. The extraction yield is used to validate whether the extraction objective has been reached or not. The extraction objective is to decontaminate up to the minimum required for soil reuse. To reach this objective, the target for soil A is to remove 78% Cu, 34% Pb and 0% Zn. For soil B, the target is to remove 85% Cu, 43% Pb and 3% Zn.

### **5.6.1 Unmodified soil leaching with NTA**

#### **5.6.1.1 Influence of the NTA dosage on the extraction yield**

The use of a chelant to extract heavy metals might imply that the weak-acid chelant is not acidic enough to leach the entire heavy metal content even with a large chelant surplus. This hypothesis is based on the fact that heavy metals can be trapped inside the soil mineral and organic matrix. There would be an extraction limitation and it would be proportional to the soil organic content (Maturi and Reddy, 2008). Experiments were performed on 25 g of soil immersed in 100 mL H<sub>2</sub>O comprising 1 g, 3 g, 6 g and 12 g of NTA to validate this hypothesis. The cakes were thoroughly washed to remove all soluble metal complexes. Successive soil leaching with diluted NTA could have been performed to validate this hypothesis as this procedure was reported to be more efficient for heavy metal extraction (Lestan and Finzgar, 2007). In spite of this, these experiments showed that 80% heavy metal recovery is the maximum yield achievable by chelation.

### 5.6.1.2 Influence of the temperature on the extraction yield

NTA shows some selectivity for heavy metals and this selectivity might increase when the reaction temperature is raised. This selectivity has been measured as a base case for this research project and is shown in Fig. 1. Fig. 1 shows the amount of Ca, Fe and heavy metals recovered in the leachate after NTA leaching at 25°C or 75°C with and without a CO<sub>2</sub> overhead. The NTA selectivity for heavy metals increases from about 1 Cu Pb Zn : 20 Ca Fe at 25°C to 1 Cu Pb Zn : 15 Ca Fe at 75°C on a mass basis no matter the use of a CO<sub>2</sub> overhead. The CO<sub>2</sub> overhead was used to lower the leaching pH in hopes of increasing the heavy metal extraction yield. The observed increase in selectivity might be due to Fe that is leached to a greater extent at high temperature and which produces more stable complexes (Hong et al., 2000). These complexes would therefore impede the formation of the less stable Ca-NTA complexes. Moreover, the Ca-NTA complexes stability decreases by 30% when the temperature is increased from 20°C to 90°C (Smulders and Sung, 2000). Overall, raising the temperature from 25°C to 75°C particularly increases the Zn extraction yield and, to a lesser extent, Cu and Pb as shown in Fig. 1.

## 5.6.2 Unmodified soil leaching with NTA.3EDA

### 5.6.2.1 Preliminary experiments on substituted NTA

In the previous experiments shown in Fig. 1, about half the NTA in the 1-g NTA experiments is lost in the soil due to the formation of poorly-soluble complexes. This NTA loss was measured by weighing the solid acid NTA in the leachate after filtration of the metals at pH 12 and neutralization of the residual leachate down to pH 2. The NTA solubility in water was taken into account in this calculation. The most reported technique to increase the solubility of chelant complexes is to partly neutralize the acid chelants with a strong base, such as KOH, NaOH or NH<sub>4</sub>OH (Zou et al., 2009; Abumaizar and Smith, 1999). Only a fraction of these Na, K or NH<sub>4</sub> ions are substituted for heavy metals during the leaching reaction. This means that this increase in chelant solubility also

decreases the chelant capacity to leach heavy metals as measured with Na-substituted EDTA (Papassiopi et al., 1999; Zou et al., 2009). The technique used in this research project to increase the chelant solubility is its neutralization with monoethanolamine (MEA) or EDA. The advantage of this technique is the use of the organic base as an additional ligand that would favor the formation of transition metal complexes.

Fig. 2 shows the leaching performance of various neutralized NTA on soil B at 25°C under a CO<sub>2</sub> overhead. The CO<sub>2</sub> overhead was used to lower the reaction pH, which had been increased by the organic base ligand. In Fig.2, from left to right, the mass selectivity goes from 1 Cu Pb Zn : 15.3 Ca Fe to 1 Cu Pb Zn : 2.5 Ca Fe, which confirms the role of the organic base in favoring selectivity. The same NTA molar dosage was used for the 4 experiments shown in Fig. 2 (1 g or 5.2 mmol NTA).

The extraction yield didn't increase when NTA.3MEA or NTA.3EDA dosage was increased. These results are not reported here. To explain this, the first hypothesis put forward was that these neutralized NTA only extract heavy metals by the cation exchange mechanism and that few heavy metals are leachable by cation exchange. However, this hypothesis was not confirmed. Leachate neutralization with NaOH tested at 25°C and 75°C didn't lead to heavy metal hydroxide precipitates when chelant NTA.3EDA was used. Consequently, the complete mechanism could involve a metal complex formation involving a weak base (EDA or MEA), a weak acid (NTA) and CO<sub>2</sub> because the extraction yield without CO<sub>2</sub> was much lower. Therefore, cation exchange, where EDA or MEA is exchanged, would not be involved in the extraction mechanism.

As seen in Fig.2, the neutralized NTA seems to be more selective for transition metals when the weak base is EDA. Consequently, the buffered NTA.3EDA has been kept for the rest of the research project.

### 5.6.2.2 Influence of the temperature and a CO<sub>2</sub> overhead on NTA.3EDA leaching

Fig.3 shows the effect of temperature on the NTA.3EDA extraction yield and selectivity. The marked effect of temperature alone is the higher dissolution of Fe (II) under a CO<sub>2</sub> overhead. The presence of Fe (II) is easily detectable by the leachate color change when exposed to air. A higher temperature combined with a CO<sub>2</sub> overhead has another marked effect on NTA.3EDA leaching. According to the results shown in Fig. 1 and 3, a CO<sub>2</sub> overhead lowers the dissolution of Ca by NTA.EDA at 75°C while it has no influence on Ca dissolution by NTA at 75°C. A combination of the weak acid CO<sub>2</sub> with the weak organic base (EDA or MEA) could explain this selectivity increase for heavy metal extraction. Excluding Cu, the practical effect of increasing the temperature from 25°C to 75°C with a CO<sub>2</sub> overhead is a 20% to 30% higher heavy metal extraction yield. A 20% to 30% higher heavy metal extraction yield was also observed with NTA leaching and summarized in Fig. 1.

It is desired to leach more Cu for soils A and B to meet the specified target defined at the beginning of section 4. To achieve this in the experimental procedure it would be required to leach of a significant portion of the soil matrix. An alternative to this could be a pre-treatment that would desorb or transform the heavy metal contamination prior to leaching. The soil neutralization by Ca(OH)<sub>2</sub> and the soil oxidation by NaClO were investigated to this effect.

### 5.6.3 NTA.3EDA leaching of Ca(OH)<sub>2</sub> neutralized soil

Heavy metals are weak bases and consequently the soil heavy metal contamination is distributed on the soil acid sites (Nortcliff et al., 2000). It could be advantageous to neutralize these acid sites with a stronger base, such as Ca(OH)<sub>2</sub>, in order to precipitate these heavy metals as hydroxides. The hypothesis is that under neutral pH, these heavy metal hydroxides would be more amenable to chelation. This hypothesis contradicts some works reported in the literature. In the literature, insoluble Ca compounds are used in the remediation of heavy metal contaminated soils to stabilize



the heavy metal contamination. Insoluble  $\text{Ca(OH)}_2$  and  $\text{CaCO}_3$  can stabilize the heavy metal contamination if the soil pH is maintained neutral or basic. In these works, a leaching test is performed to validate or invalidate the immobilization by  $\text{Ca(OH)}_2$  or  $\text{CaCO}_3$ . This leaching test is performed in pure water (Houben et al., 2012), in a  $\text{CH}_3\text{COONa}$  solution (Lim et al., 2013) or in a diluted  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  pH-3 solution at  $20^\circ\text{C}$  (Zhang et al., 2010). These conditions are much less aggressive than the leaching test in a concentrated near-boiling  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$  solution as used by the accredited laboratory. Therefore, the formation of heavy metal hydroxides by  $\text{Ca(OH)}_2$  neutralization does not necessarily lead to the stabilization of heavy metals.

In this project, soluble  $\text{Ca(HCO}_3)_2$  contribution to heavy metal leaching by NTA.3EDA under  $\text{CO}_2$  was investigated.  $\text{Ca(HCO}_3)_2$  is formed by the in-situ neutralization of  $\text{Ca(OH)}_2$  with  $\text{CO}_2$ . The added  $\text{Ca(OH)}_2$  was varied in a Ca to heavy metal molar ratio of 7:1 to 70:1.  $\text{Ca(HCO}_3)_2$  did not impede the dissolution of the heavy metals by NTA.3EDA. Moreover, NTA.3EDA did not leach more Ca in spite of all the excess Ca added to the reaction media. On the other hand, the extraction yield remained the same thus infirming the above-stated hypothesis. The low basicity of  $\text{Ca(OH)}_2$  could explain the lack of impact on the results. These experiments have therefore been repeated with NaOH. The extraction yields obtained with diluted NaOH soil neutralization were about 10% higher than to those obtained with  $\text{Ca(OH)}_2$  taking into account the contribution from the dissolved humic substances. In view of these results, the investigation has therefore been pursued to find another way to circumvent the soil leaching limitation.

#### **5.6.4 NTA.3EDA leaching of NaClO-oxidized soil**

Previous results show that about half the heavy metal contamination is not amenable to NTA.3EDA leaching. These heavy metals can be entrapped in the soil organic matrix. As reported elsewhere, even humic acids impede the dissolution of heavy metal complexes by commercial chelants (Yip et al., 2010). Therefore, it may be necessary to break the soil organic matrix in order to facilitate a selective heavy metal extraction. The resistant organic matrix is insoluble in water and is not completely soluble in organic solvents due to its organic functionalities. This organic matrix is not

completely soluble in a NaOH solution either due to its molecular weight. Therefore, the most promising option to break this complex matrix is oxidation.

NaClO was used to oxidize the soil prior to leaching. The cake was carefully washed prior to chelation. As reported elsewhere, NaClO can oxidize the soil labile organic fraction and any lignin residue but it is inefficient for oxidizing pyro-genetic residues, such as coal (Zimmermann et al., 2007). NaClO also increases the oxidation state of multivalent heavy metals, such as Cu and Cr, which can enhance their dissolution in the leachate. This has been observed experimentally for Cr (Tuin and Tels, 1990) and has been validated in this project for Cu. In this project, about half the extractable Cu was dissolved into the NaClO leachate. Thus the Cu extraction target (78-85%) could be met by the summing NaClO oxidation leachates and the NTA.3EDA leachate.

It is not clear whether Pb and Zn extraction yields were improved by oxidizing the soil with NaClO prior to NTA.3EDA leaching. In some experiments, good Pb and Zn extraction yields were obtained, but on average the results were similar to those obtained without soil oxidation. A possible explanation for the inability to reproduce the results is that the natural soil organic content varies much more than the heavy metal contamination. Therefore, the oxidant doesn't "see" the same organic content from one experiment to another. One way to circumvent this inconvenience would have been to perform the experiments on a larger scale.

## 5.7 Conclusion

The research project consisted in evaluating a specific buffered chelant (NTA.3EDA) in the remediation of heavy metal contaminated soils. A special emphasis was put on increasing the chelant selectivity towards heavy metals and minimizing the extraction of background elements, Ca and Fe. The results reported in this research project showed that the selectivity is at least increased 5 fold when NTA.3EDA is used instead of NTA. However, for the same molar dosage, the NTA.3EDA extraction yield is slightly lower than the NTA extraction yield. NTA.3EDA chelates heavy metals according to a mechanism that involve NTA, EDA and CO<sub>2</sub>. This is because the extraction yield is low without CO<sub>2</sub> and bringing the pH up to 13.0 with NaOH doesn't precipitate the heavy metals. Ca(OH)<sub>2</sub> soil neutralization and NaClO oxidation were investigated to increase the NTA.3EDA performance. Ca(OH)<sub>2</sub> soil neutralization had no impact on the heavy metal extraction yield. The extraction results following the NaClO soil oxidation were difficultly reproducible possibly because the soil organic content was too heterogeneous at the 25-g scale used in this project. Future works would be devoted to measure the NTA.3EDA loss in soil and to develop a method to recycle this chelant.

## 5.8 Acknowledgements

We are thankful to Pr. Davit Zargarian (Université de Montréal) and Mr Samuel Roger (Signaterre Environnement) for their help in this project.

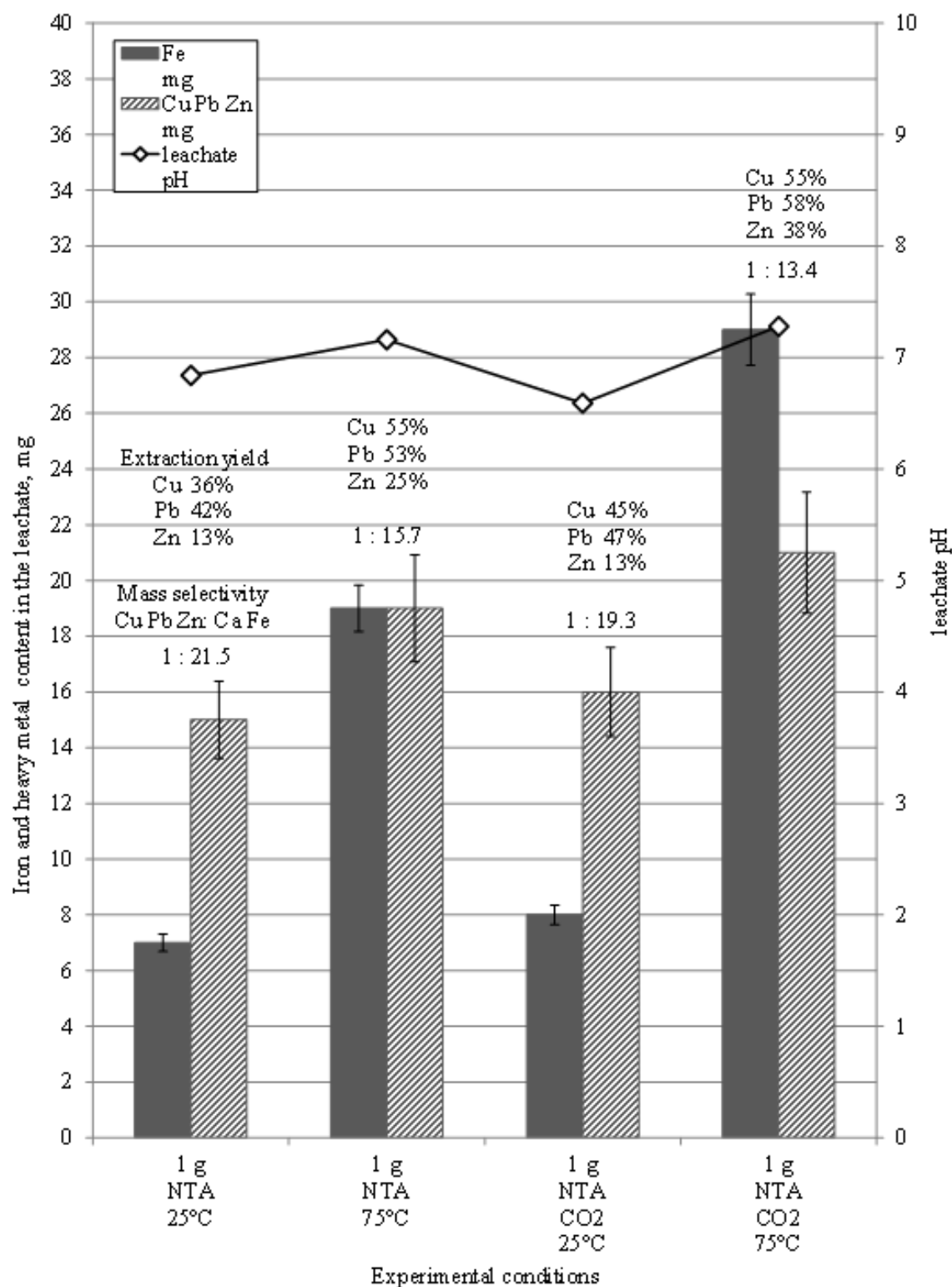


Figure 5-1: Iron and heavy metal leachate content extracted by NTA leaching on soil A as a function of leaching temperature with and without a CO<sub>2</sub> overhead for a 2-h reaction time.

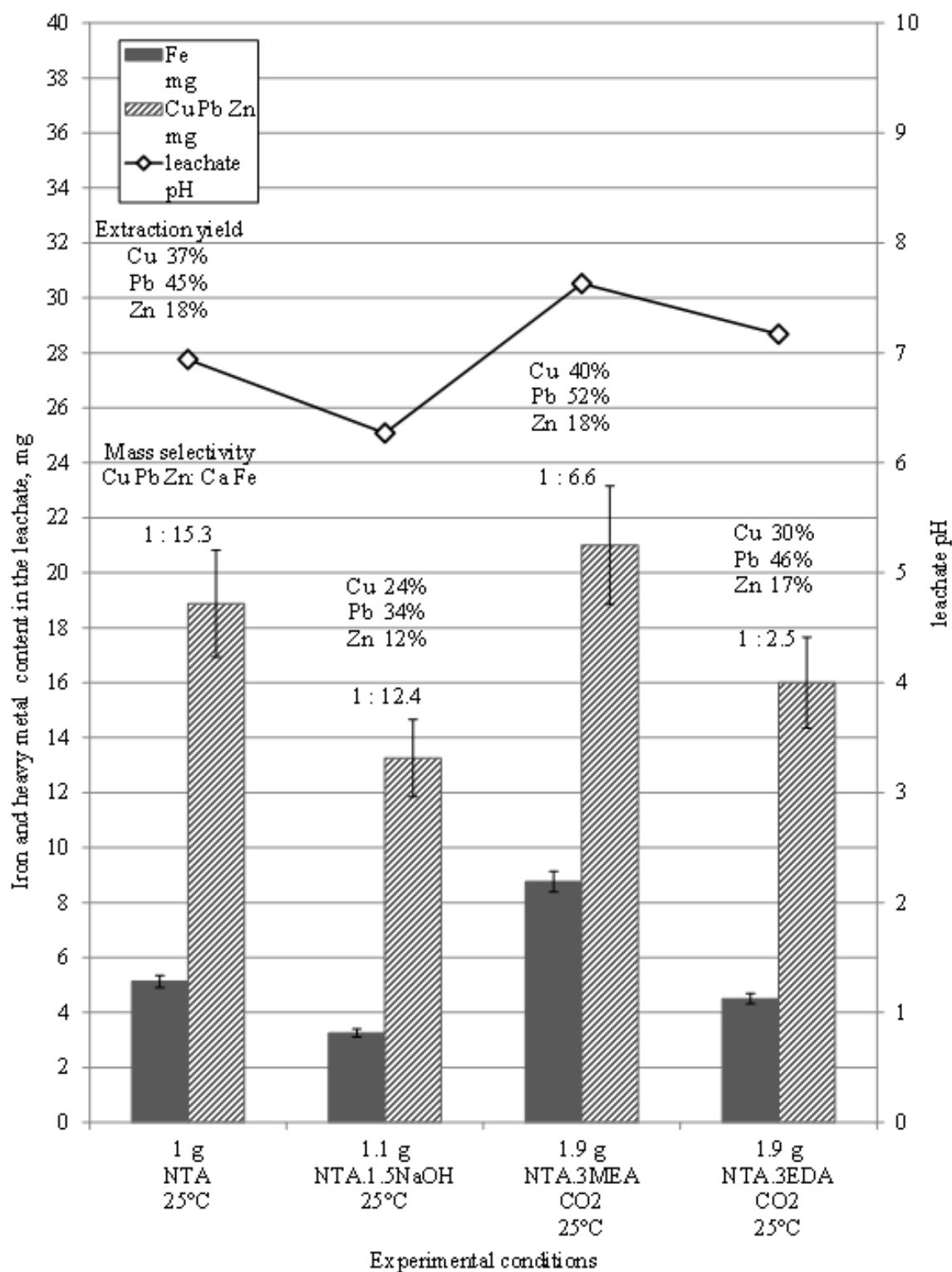


Figure 5-2: Iron and heavy metal leachate content produced by various neutralized NTA leaching on soil B at 25°C for a 2-h reaction time.

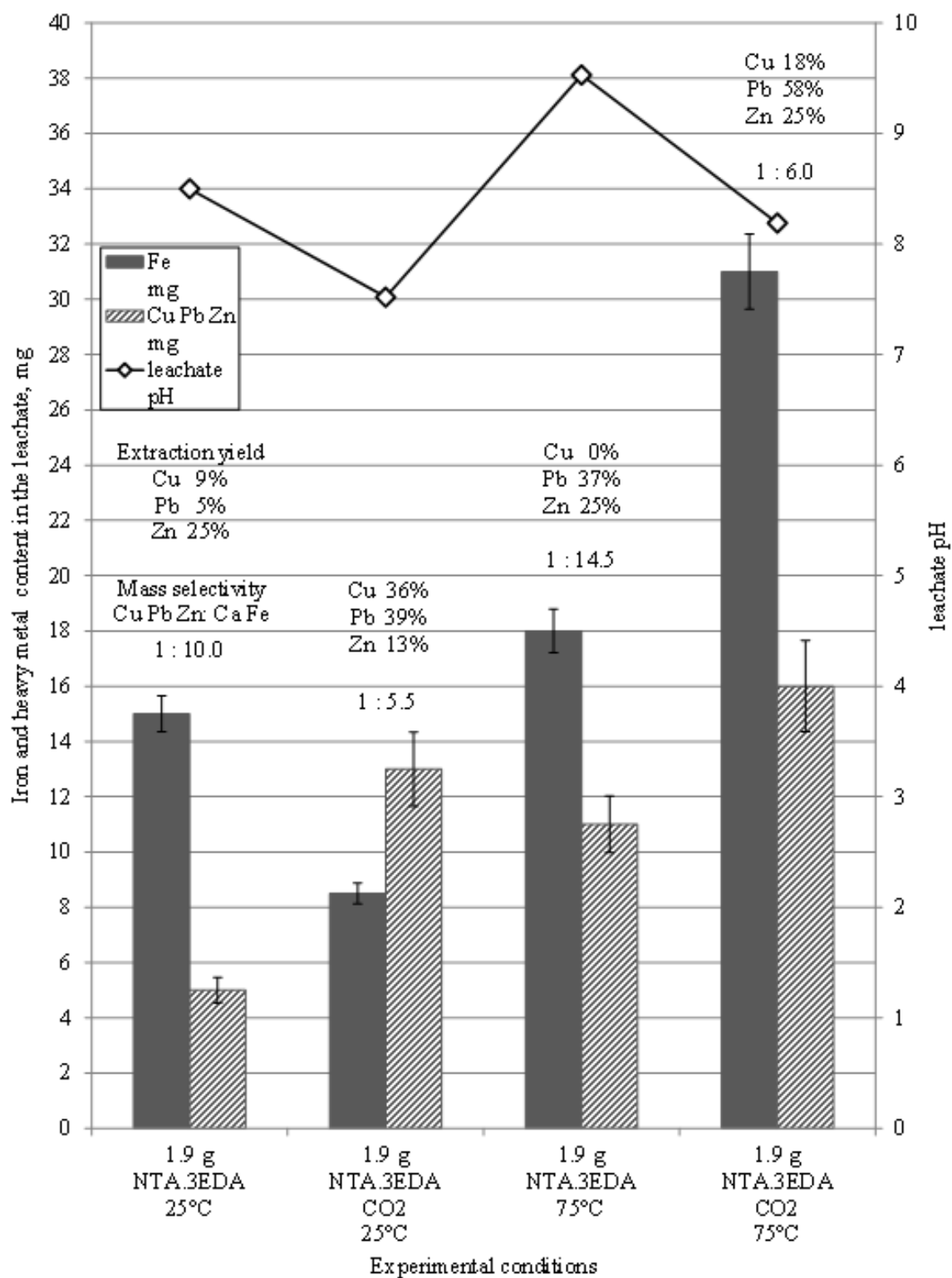


Figure 5-3: Iron and heavy metal leachate content resulting from NTA.3EDA leaching on soil A as a function of leaching temperature and CO<sub>2</sub> overhead for a 2-h reaction time.

## **CHAPITRE 6    TRAITEMENT NACLO / NAOH POUR LA REMÉDIATION DE VRAIS SOLS CONTAMINÉS AUX CU PB ZN OU AUX C10-C50**

### **6.1   Cadre des travaux de recherche**

Ce chapitre rapporte les résultats d'oxydation du sol B C10-C50 par une solution de NaClO / NaOH et les résultats de chélation des métaux lourds suivant un prétraitement du sol par oxydation. Le NaOH est utilisé dans cette solution afin de repousser la limite de ce sol à l'oxydation car ce sol présente une limite d'oxydation qui est autour de 8 000 mg/kg C10-C50 résiduels. Tous les métaux lourds ne sont pas disponibles pour la chélation et l'oxydation est un prétraitement possible pour rendre ces métaux lourds extractibles par le NTA.

Ces travaux s'inscrivent dans cette thèse pour les raisons suivantes :

- Ces travaux concernent l'objectif de recherche principal de cette thèse, celui du développement d'une technique originale de remédiation des sols qui combine les 2 contaminations (C10-C50 et métaux lourds) dans un seul traitement (voir section 1.2).
- Ces travaux visent à répondre aux 2 hypothèses de cette thèse (voir section 3.1) en validant les méthodes d'oxydation et de chélation sur des sols différents. Dans ce sens, c'est lever en partie l'hétérogénéité des sols comme incertitude expérimentale.

## **6.2 Méthodologie**

### **6.2.1 Sols utilisés**

Le sol B C10-C50 et le sol C Cu Pb Zn ont été utilisés pour les expériences rapportés dans ce chapitre. La description de ces sols est fournie à la section 1.3 de cette thèse.

### **6.2.2 Expériences d'oxydation menées en autoclave**

Voir section 4.5.2 de cette thèse pour le protocole expérimental d'oxydation du sol dans l'autoclave. Il y a 3 différences à ce protocole. D'abord, seulement la solution de NaClO 10-15 wt% de Sigma-Aldrich a été utilisé pour les expériences. Ensuite, le temps de réaction maximal a été limité à 10 h. Enfin, la température de réaction a été contrôlée à 25°C dans l'autoclave.

### **6.2.3 Expériences de chélation menées en autoclave.**

Voir section 5.5.2 pour le protocole expérimental en tenant compte des 2 différences suivantes : le temps de réaction maximal a été limité à 10 h et la température de réaction a été contrôlée à 25°C dans l'autoclave.

### **6.2.4 Expériences menées en lit semi-fluidisé**

Les expériences d'oxydation et de chélation ont également été menées dans un lit semi-fluidisé afin de s'approcher autant que possible des conditions réelles d'oxydation à grande échelle. La figure 6-1 présente les dimensions et les conditions expérimentales de ce lit semi-fluidisé. La



vitesse de fluidisation indiquée à la figure 6-1 est environ 2 fois plus élevée que requis afin de s'assurer qu'il n'y a pas de zone morte dans ce montage expérimental.

Toutes les expériences en lit semi-fluidisé ont été réalisées à température pièce en utilisant 50 g de fines et un ratio L :S de 3 à 3.5 pour la solution de lavage. Ce ratio L :S plus élevé que pour les tests en autoclave était requis afin d'avoir un bon mélange et d'observer un surnageant sans solides sur le dessus.

## **6.3 Résultats et discussion**

Les résultats de ces expériences sont montrés aux figures 6-2 à 6-4. Voir le 1<sup>er</sup> paragraphe des sections 4.6 et 5.6 pour la description des figures. Toutes les expériences regroupées par des crochets sur ces figures ont été réalisés pendant la même semaine.

### **6.3.1 Résistance du sol à l'oxydation**

Les premières expériences réalisées sur le sol B C10-C50 ont montré que ce sol présentait une résistance à l'oxydation par les oxydants NaClO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et KMnO<sub>4</sub>. Ces expériences ont été réalisées dans l'autoclave en cuvée simple (ex. 2 h) ou en cuvée double (ex. 2 x 2 h) avec chaque fois des solutions de lavage neuves. Les résultats sont montrés à la figure 6-2. Tel que montré, cette résistance limitait la dégradation des C10-C50 à une teneur résiduelle d'environ 8 000 mg/kg pour tous les oxydants. Cette résistance était indépendante du dosage, du temps de réaction et du mode cuvée simple ou double. Donc, peu importe l'excès d'oxydant utilisé, le rendement d'oxydation des C10-C50 restait faible.

Malgré cette résistance à l'oxydation, les expériences montrées à la figure 6-2 permettent de comparer ces 3 oxydants entre eux. Les 3 oxydants ont été utilisés sont 40 psig de CO<sub>2</sub> dans

l'autoclave afin de maintenir le pH à pH neutre et ainsi d'augmenter le potentiel d'oxydation (Weast and Astle, 1980). Dans toutes ces réactions, c'est le NaClO qui a présenté le meilleur rendement d'oxydation avec un dosage spécifique en oxydant entre 14 et 31 g NaClO dosé par g C10-C50 oxydé. Le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été un oxydant moins performant en raison de la grande concentration en carbonates dans le sol. Pour ce sol, le KMnO<sub>4</sub> a été efficace uniquement pour couper les chaînes C25-C50 car la teneur en C10-C24 après oxydation était plus élevée que dans le sol initial. Ces résultats confirment donc le choix du NaClO comme oxydant pour ce projet. Les résultats bruts de ces expériences sont disponibles à l'annexe 3.

La résistance du sol à l'oxydation n'est pas simple à comprendre. Dans un premier temps, le sol a été broyé au mortier-pilon afin d'évaluer si la résistance était due à une taille de particules trop grande pour l'oxydation des contaminants. Ce sol a une apparence sableuse mais est en fait une agglomération de fines tel qu'observé visuellement suite à l'oxydation du sol. Le broyage du sol au mortier-pilon n'a pas contribué à accroître le rendement d'oxydation. La quête d'une explication s'est alors tournée vers ce qui constitue la matrice organique du sol.

### **6.3.2 Oxydation et désorption de la matière organique par le NaClO / NaOH**

Un lavage basique du sol a été testé afin de lever la résistance du sol B C10-C50 à l'oxydation. Auparavant, un lavage basique par une solution faible de Ca(OH)<sub>2</sub> ou de NaOH avait été testé pour accroître la disponibilité des contaminants à l'oxydation (section 4.6.2) ou à la chélation (section 5.6.3). Ces tests n'avaient pas donné de résultats. Malgré tout, un prétraitement basique méritait d'être poursuivi compte tenu du rôle de la matière organique du sol dans la rétention des contaminants. Une base forte telle le NaOH permet de dissoudre une partie de la matière organique du sol (acides humiques) et pourrait ainsi de lever cette résistance à l'oxydation.

Les 1<sup>er</sup> et 3<sup>e</sup> crochets de la figure 6-3 montrent les résultats des expériences d'oxydation du sol en autoclave par des solutions de lavage contenant du NaOH dilué. Les expériences au-dessus du 1<sup>er</sup>

crochet comprenaient à la fois le NaOH et le NaClO dans un seul lavage. Dans ces expériences, le NaClO et le CO<sub>2</sub> ont été ajoutés 30 min après le NaOH. Voir section 6.3 pour les autres conditions expérimentales. Pour les expériences au-dessus du 3<sup>e</sup> crochet, le NaOH et le NaClO ont été utilisés dans l'ordre dans 2 lavages à part. Tel que montré, le NaOH a permis d'accroître la disponibilité des C10-C50 à l'oxydation en repoussant à environ 7 000 mg/kg la teneur résiduelle en C10-C50 dans le sol. Malgré ce gain, l'odeur résiduelle de NaClO de la suspension montrait que tout le potentiel d'oxydation du NaClO n'était pas utilisé.

Le 2<sup>e</sup> crochet de la figure 6-3 montre les résultats des expériences d'oxydation du sol B C10-C50 menées dans le lit semi-fluidisé. Dans ces expériences, la solution de lavage contenant le NaOH sans bullage de CO<sub>2</sub> s'alternait à la solution de lavage contenant le NaClO avec bullage de CO<sub>2</sub>. Les mêmes solutions ont été utilisées dans 1, 2 et 3 passes. Chaque passe avec la solution de NaClO a duré 2 h. La suspension a été filtrée après chaque passe ce qui causait une perte d'environ 0.5 g de sol pour chaque filtration. En dépit de cette erreur expérimentale, les résultats montrent qu'il est possible de maximiser le rendement d'oxydation par cette alternance NaOH / NaClO.

### **6.3.3 Prétraitement d'oxydation avant la chélation**

L'oxydation du sol par le NaClO comme prétraitement pour accroître la disponibilité des métaux lourds à la chélation a été repris sur le sol C Cu Pb Zn. Cette technique a d'abord été testée sur un sol faiblement contaminé en Cu Pb Zn sans donner de résultats probants (voir section 5.6.4). Les résultats pour le sol C Cu Pb Zn fortement contaminé sont plus indicatifs et sont montrés à la figure 6-4. Tel que montré, un prétraitement d'oxydation par le NaClO sous CO<sub>2</sub> favorise la chélation autant par le NTA que le NTA.3EDA. Le gain n'est pas majeur et les expériences seront reprises avec le protocole d'oxydation amélioré décrit à la section 6.3.2.

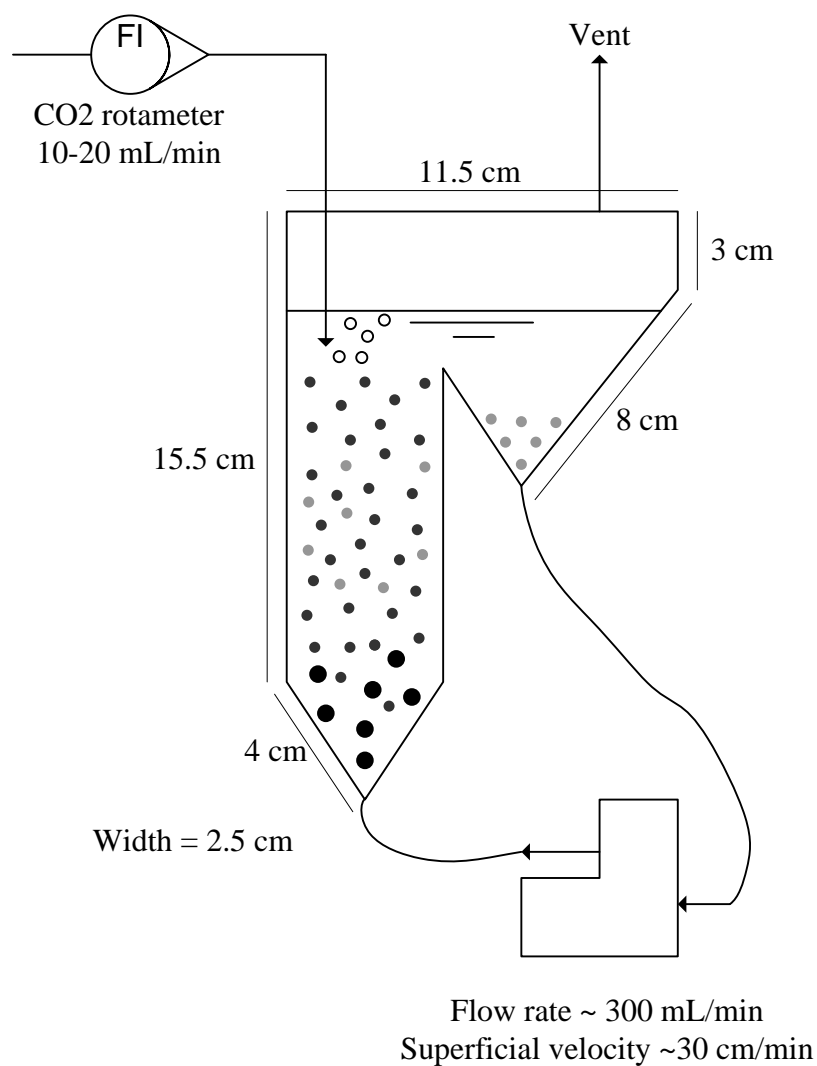


Figure 6-1: Montage expérimental du lit semi-fluidisé pour les réactions d'oxydation ou de chélation. Les conditions expérimentales sont 50 g de sol, un ratio L : S de 3.0 à 3.5 et une réaction à température pièce.

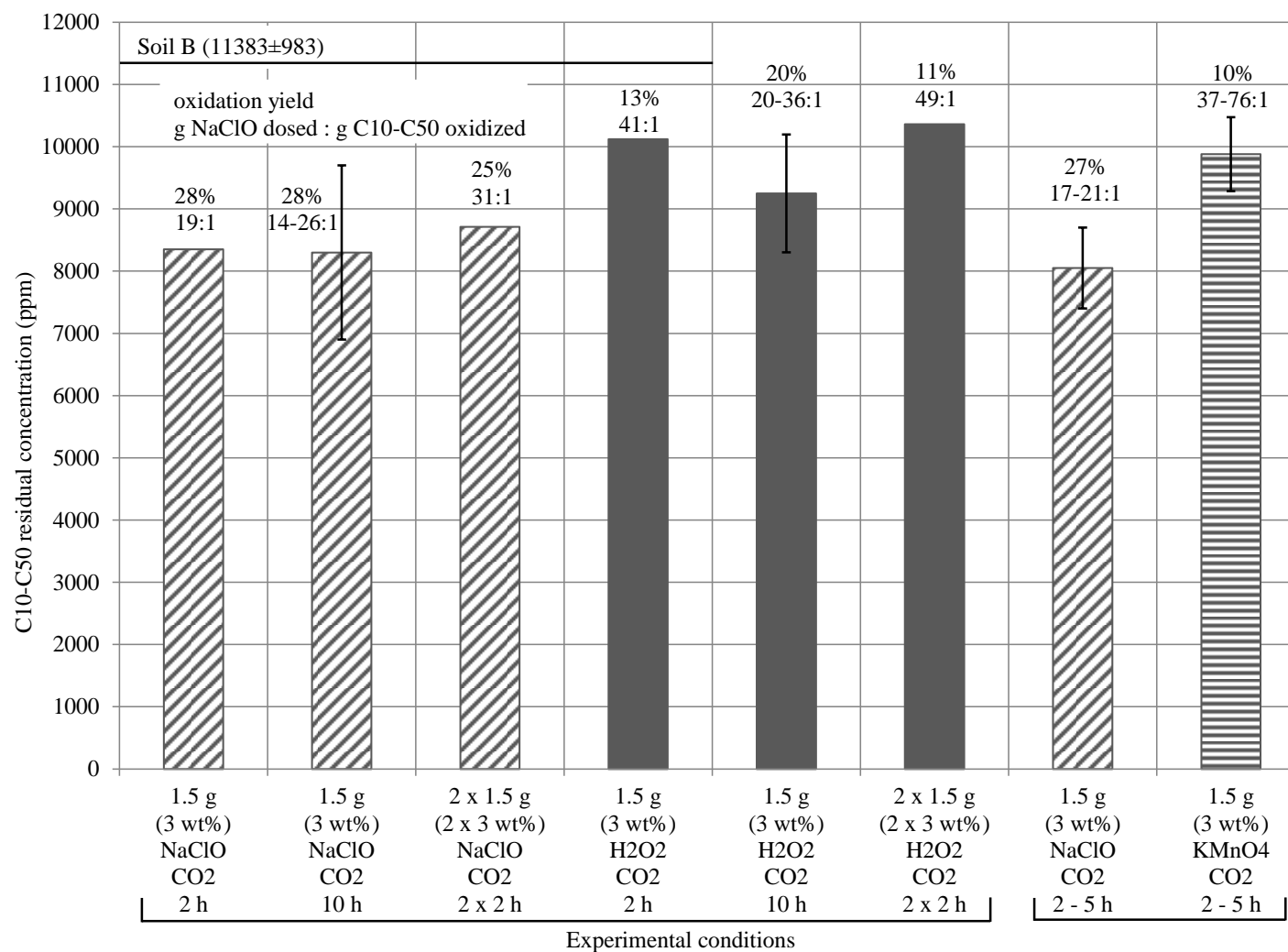


Figure 6-2: Rendement d'oxydation d'un lot homogénéisé de sol B C10-C50 par la réaction d'oxydation du NaClO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou KMnO<sub>4</sub> en mode cuvée à 25°C pour un temps de réaction de 2 h à 10 h.

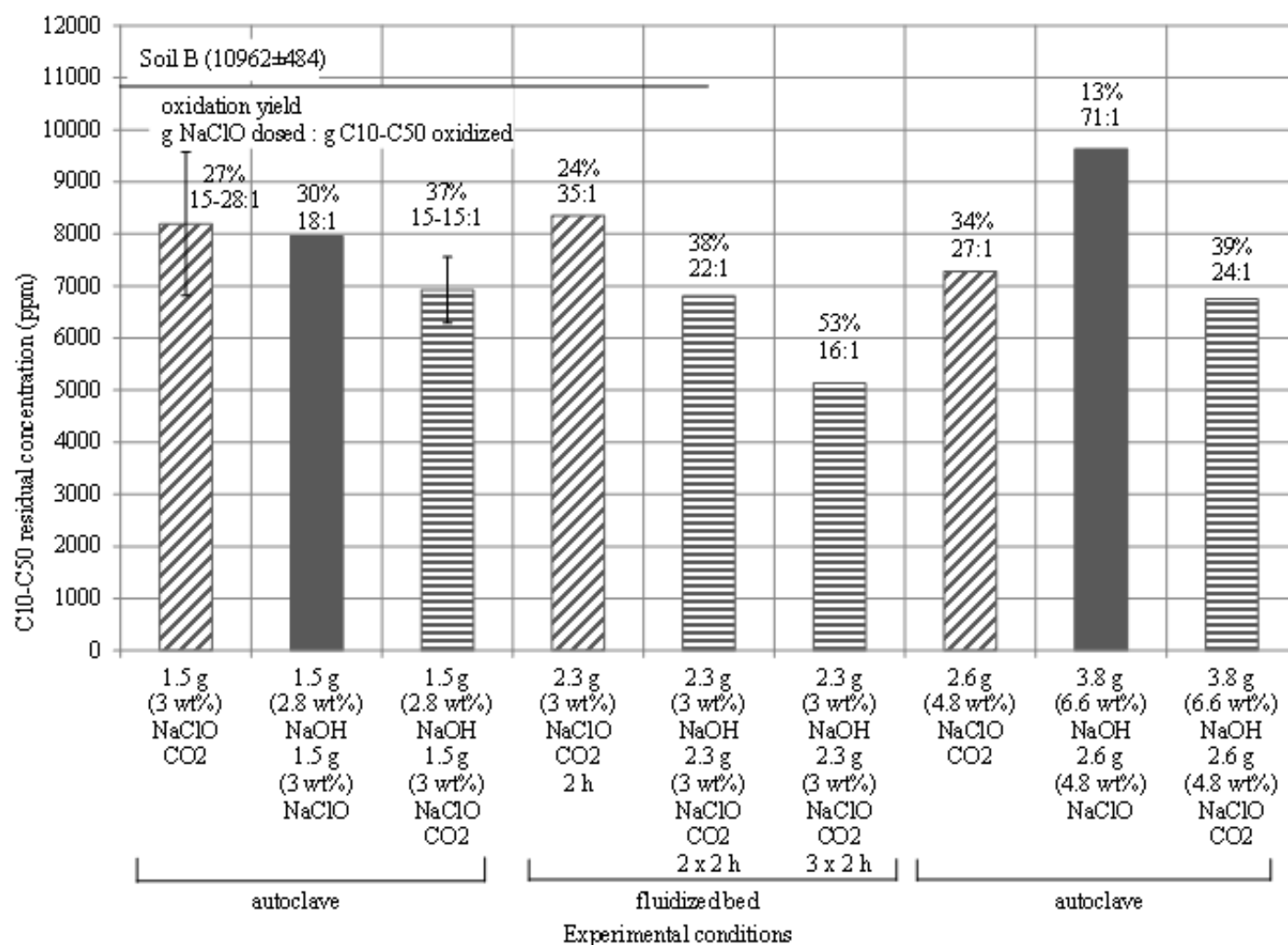


Figure 6-3: Rendement d'oxydation du sol B C10-C50 par la réaction d'oxydation du NaClO suivant un traitement au NaOH. Les 1er et 3e crochets correspondent aux réactions d'oxydation menées dans l'autoclave à 25°C pour un temps de réaction de 1.5-2 h. Le 2e crochet correspond aux réactions alternées NaOH sans CO<sub>2</sub> / NaClO avec CO<sub>2</sub> dans le lit semi-fluidisé.

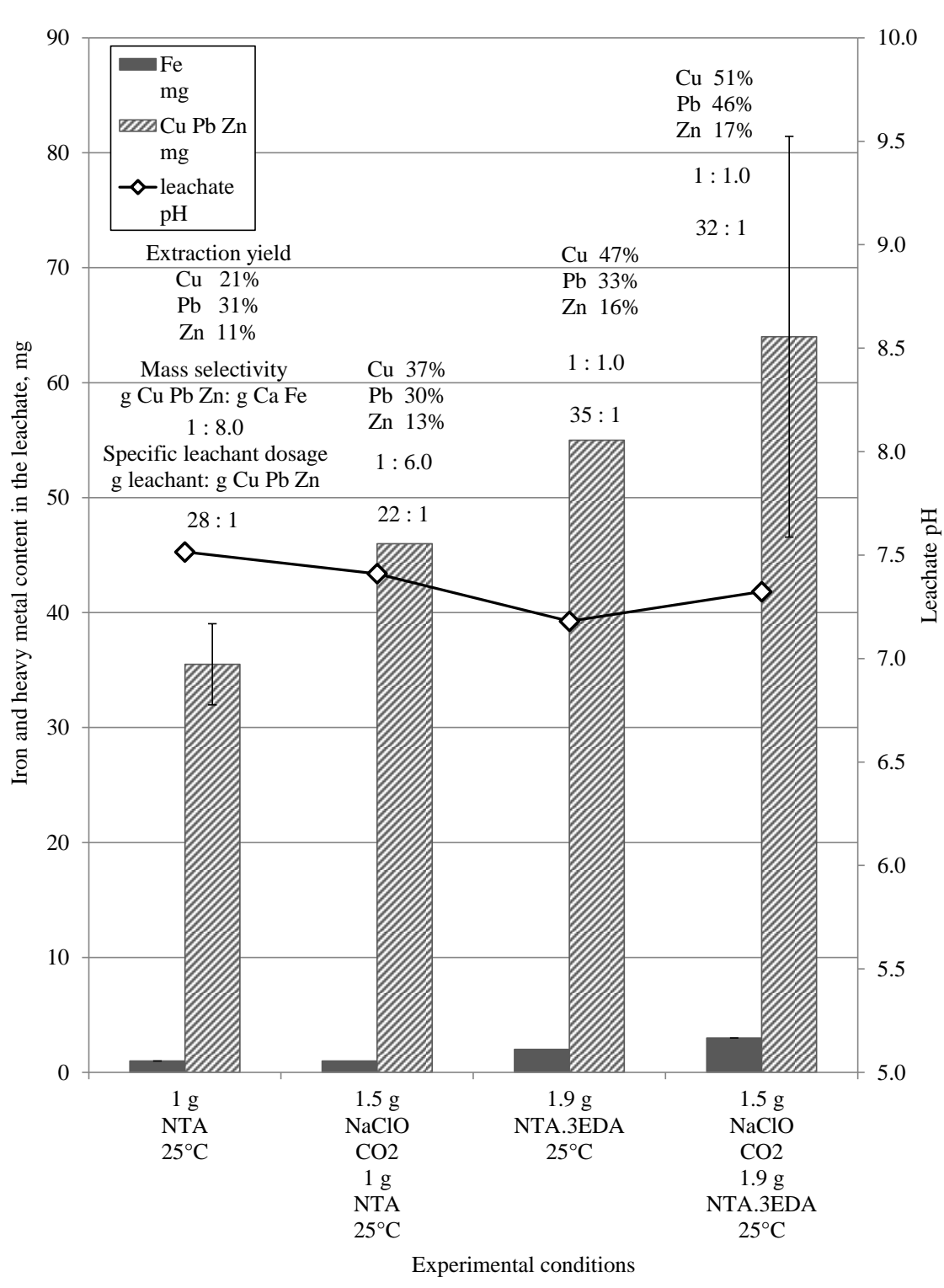


Figure 6-4: Effet de l'oxydation par le NaClO-CO<sub>2</sub> comme prétraitement à la chélation par le NTA ou le NTAx3EDA sur le sol C Cu Pb Zn.

## **CHAPITRE 7    DISCUSSION GÉNÉRALE**

Cette section présente une discussion générale qui fait des liens entre les aspects méthodologiques du projet, les résultats du projet et la revue critique de la littérature du chapitre 2. Les 3 premiers sujets abordés dans ce chapitre sont en lien avec cette revue critique de la littérature. Le dernier sujet de ce chapitre, la génération de NaClO in-situ, est en lien avec la démarche de travail de cette thèse.

### **7.1 Principales innovations**

Les principales innovations réalisées au cours de ce projet sont les suivantes :

- Développement d'une technique d'oxydation du sol par le NaClO couplée à un bullage de gaz de combustion et d'un dosage en NaOH afin d'accroître la performance d'oxydation. Cette technique utilise la chaux pour régénérer le NaOH.
- Développement d'une technique de chélation des métaux lourds qui maximise la sélectivité du chélateur pour les métaux lourds et qui minimise donc l'extraction du fer et du calcium.

### **7.2 ELL en présence d'eau dans le sol**

La première approche de traitement qui vient à l'esprit pour traiter un sol contenant plus de 5 000 mg/kg de C10-C50 est l'ELL des contaminants hydrocarbures. Les premières expériences réalisées sur ce type de sols contaminés ont évaluée la performance de l'ELL par des solutions eau-acétone, eau-hexane et eau-acétone-hexane.



La figure 7-1 présente les résultats des quelques tests d'ELL réalisés sur 2 lots de sols différents. Les expériences ont consisté à évaluer le rendement d'extraction en fonction de la teneur en solvant organique de la solution de lavage. Les sols ont été séchés et pesés avant les expériences. Les autres conditions expérimentales sont marquées sur la figure 7-1. D'après ces résultats, il est possible d'extraire les contaminants du sol 1 même en présence d'eau mais ce n'est pas reproductible sur le sol 2. Ces résultats d'ELL en présence d'eau sont donc ambivalents.

Beaucoup d'erreurs expérimentales peuvent être en cause dans l'ambivalence de ces résultats. Ces expériences ont été les premières expériences réalisées et je ne peux pas retracer clairement le protocole que j'utilisais alors. Par exemple, de clarifier à quel moment l'eau était ajoutée dans l'expérience. Néanmoins, je n'ai pas tenté de lever cette ambivalence en prenant de l'expérience dans la suite du projet.

L'ELL avec des solutions eau-acétone ou eau-hexane n'a pas été gardée comme technique pour la suite du projet malgré certains bons résultats de la figure 7-1. La technique d'oxydation a plutôt été préférée. La raison de ce changement de technique est qu'il y a un risque à manipuler autant de solvants volatils à grande échelle.

L'utilisation d'un solvant lourd non-volatil a également été envisagée pour extraire les C10-C50. Cette idée a été abandonnée à cause du risque de perdre une partie de ce solvant lourd dans le sol et donc de contaminer davantage le sol.

### **7.3 Extraction des Cu Pb Zn par une saumure NaCl / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué**

L'extraction des métaux lourds par une saumure NaCl / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué est commercialisée par Tecosol et l'INRS-ÉTÉ (le procédé Métox). Cette technique consiste à solubiliser les métaux lourds dans une saumure de sel (NaCl) contenant un acide fort dilué (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Une saumure est une solution très riche en sel (ici 20 wt% NaCl). La raison d'être d'utiliser une saumure est de pouvoir

solubiliser le Pb sous forme de chlorure. Le Pb comme sulfate ou chlorure serait insoluble autrement.

La figure 7-2 montre les résultats des 4 expériences menées par cette technique sur le sol C Cu Pb Zn. Tel que montré en abscisse, les ratios de réactifs utilisés sont substantiels. Pour 25 g de sol, il faut 60 g de NaCl pour 3 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%. Le NaCl peut être recyclé mais il faut séparer tous les sels résultant de l'utilisation du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Néanmoins, le dosage spécifique en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est acceptable. Celui-ci est de 26-30 : 1 pour atteindre l'objectif de décontamination.

Les métaux lourds peuvent être récupérés du lixiviat par précipitation ionique (monter le pH à 7-8) ou par l'utilisation de résines acide iminodiacétique. Les métaux lourds et le fer précipitent sélectivement en montant le pH et le calcium reste en solution. Le contraire aurait été plus prévisible.

Le pH du sol C Cu Pb Zn devenu fortement acide après traitement se replace à pH neutre avec le temps. Le sol calcaire après cette lixiviation ne présente donc pas un potentiel acidogène. Le potentiel acidogène du gypse qui se forme graduellement dans le lixiviat n'a pas été évalué dans ce projet.

## **7.4 Génération de NaClO en continu**

La génération de NaClO en continu lors d'une réaction d'oxydation du sol fait partie de la démarche de travail et des objectifs de recherche. L'apport en oxydant doit être quelque chose de simple. A priori, ce qui est envisagé, c'est d'utiliser un système commercial pour piscine afin de produire le NaClO sur un effluent clair d'une unité de lavage pleine grandeur (voir annexe D).

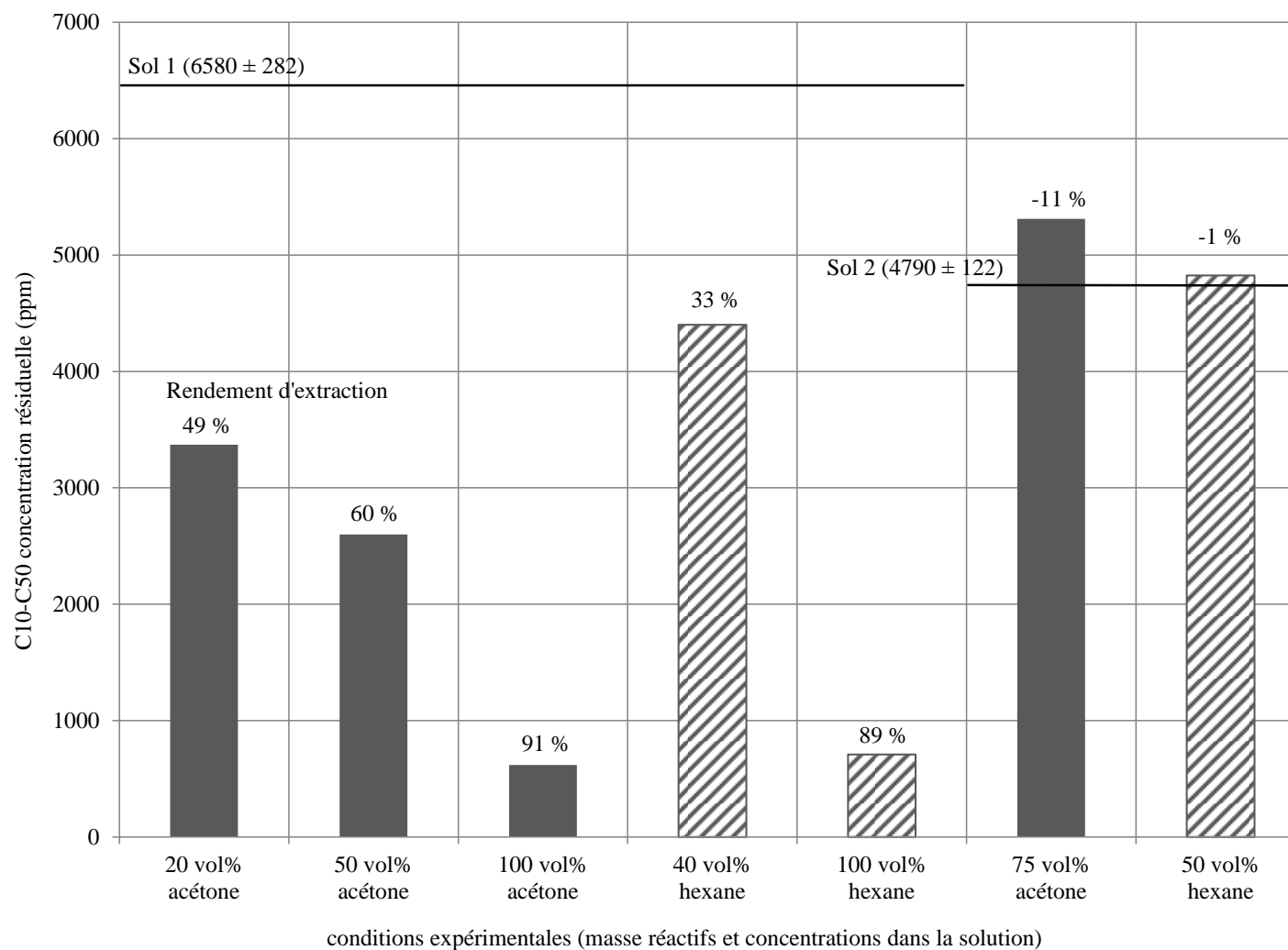


Figure 7-1: Effet de l'eau du rendement des C10-C50 des solvants acétone et hexane sur 2 sols contaminés. Toutes les expériences ont été menées sur 100 g de sol à 25°C avec 250 – 400 ml de solution de lavage et pour une durée entre 1 h et 4 h.

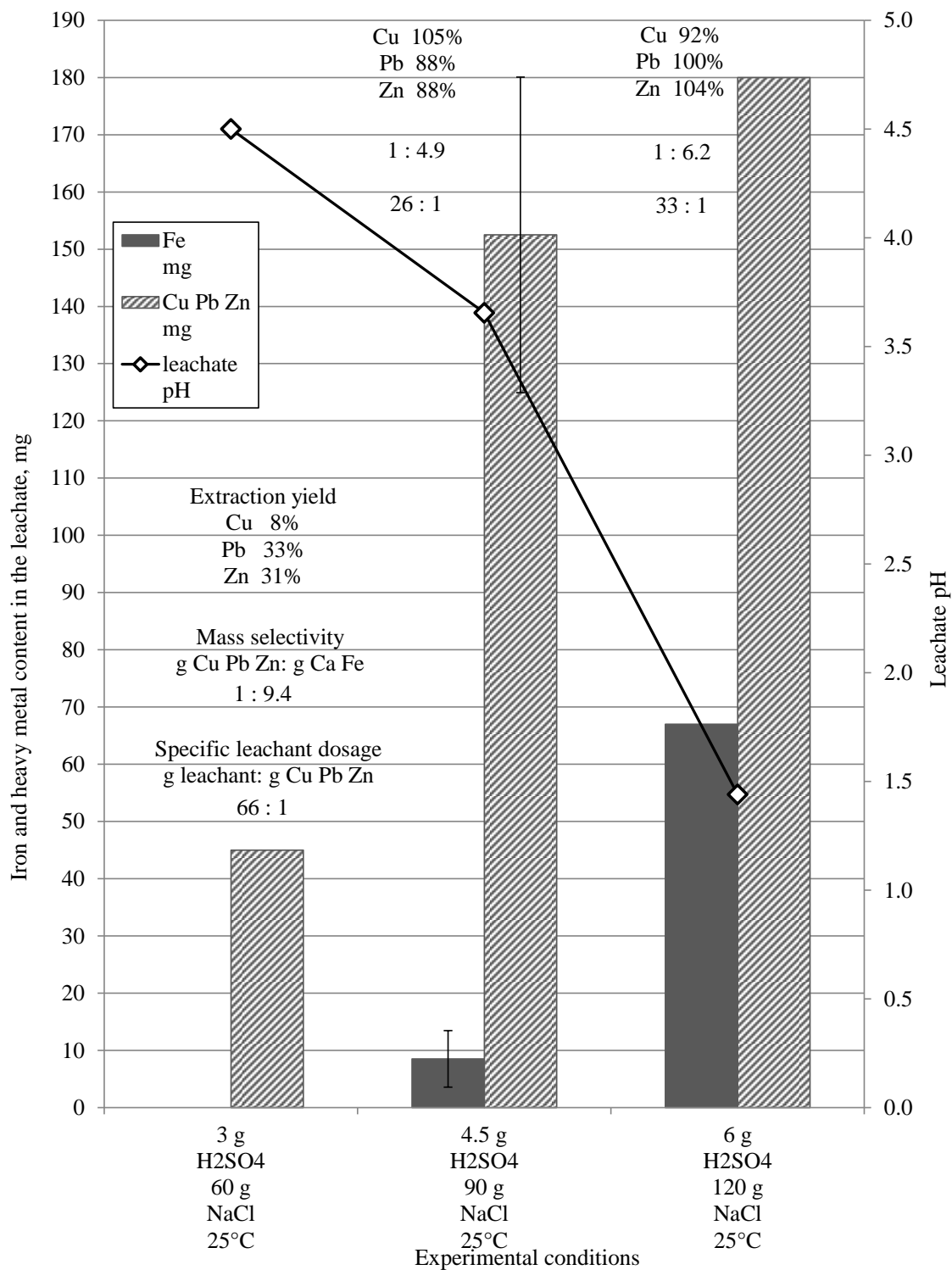


Figure 7-2: Effect of the leachant dosage on the heavy metal leachate content produced by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaCl leaching on soil C for a 2-h leaching reaction at 25°C. The leachant solution is a 1.2 wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 20-wt% NaCl brine.

## CHAPITRE 8 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

### 8.1 Conclusion

Cette thèse de doctorat présente le travail qui a été réalisé pendant mes études graduées sur la remédiation des sols contaminés aux métaux lourds et aux C10-C50. L'objectif principal de ce travail était de trouver des techniques de traitement qui se distinguent par leur originalité et leur sens pratique.

Une revue critique de la littérature et l'élaboration d'une démarche de recherche ont ouvert cette thèse. La revue de la littérature a mis en évidence 2 sujets de développement possible. D'abord, l'utilisation de l'oxydant faible NaClO pour optimiser l'oxydation des contaminants pétroliers. Ensuite, le développement de chélateurs plus sélectifs pour les métaux lourds. Ces 2 sujets ont mené à la formulation de 3 hypothèses scientifiques. L'organisation du travail en 3 articles visant à valider ou à infirmer ces hypothèses a complété l'élaboration de cette démarche de recherche.

Le corps de cette thèse est constitué de 2 articles scientifiques et du contenu d'un 3<sup>e</sup> article scientifique. Les conclusions de ces 3 chapitres sont les suivantes :

- La conclusion principale du 1<sup>er</sup> article est que le CO<sub>2</sub> rend possible l'oxydation des C10-C50 par le NaClO et permet un rendement d'oxydation proportionnel à la quantité de NaClO utilisé.
- Toujours selon cet article, il existe une façon de maintenir constante la quantité de NaClO qui doit être dosé par quantité de contaminants à oxyder pour toute la plage 700 – 5 473 mg/kg C10-C50. A priori, cette façon était de réaliser plusieurs lots d'oxydation distincts.
- La conclusion principale du 2<sup>e</sup> article est qu'il est possible d'accroître la sélectivité du NTA pour les métaux lourds en protégeant les fonctions carboxyliques du NTA par des

groupements amines supplémentaires. Cette façon de faire a une limitation. En effet, seulement les métaux lourds les plus disponibles dans le sol peuvent être extraits de cette façon.

- La principale conclusion du contenu du 3<sup>e</sup> article est que la matière organique du sol pose une résistance à l'oxydation et qu'une faible teneur en NaOH dans la solution de lavage permet de lever cette résistance. En opérant l'oxydation de la sorte, il est également possible d'utiliser cette oxydation du sol comme prétraitement pour accroître la disponibilité des métaux lourds à la chélation par le NTA ou le NTA.3EDA.

Cette thèse se termine par une discussion générale couvrant des résultats expérimentaux en lien avec la revue de la littérature et abordant la génération de NaClO dans un procédé continu. La principale conclusion des résultats expérimentaux du chapitre 7 est que l'extraction des métaux lourds par une saumure NaCl / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué est efficace mais un effort doit être réalisé pour réduire les volumes de solution au moins de moitié afin de réduire la taille des équipements à grande échelle.

## 8.2 Recommandations

Les recommandations suite à ce travail sont les suivantes :

- Poursuivre les travaux sur l'oxydation des sols par une mise à l'échelle du protocole mais en restant en laboratoire.
- Poursuivre les travaux sur la chélation des sols advenant que le protocole amélioré d'oxydation des sols minimise à un niveau économique la perte en chélateur dans le sol.

## LISTE DE RÉFÉRENCES

- Abumaizar, R. J. and E. H. Smith (1999). "Heavy metal contaminants removal by soil washing." Journal of Hazardous Materials **70**: 71-86.
- Acierno, D., A. A. Barba and M. d'Amore (2003). "Microwaves in soil remediation from VOCs. 1: Heat and mass transfer aspects." Aiche Journal **49**: 1909-1921.
- Adam, L. C., I. Fabian, K. Suzuki and G. Gordon (1992). "HYPOCHLOROUS ACID DECOMPOSITION IN THE PH 5-8 REGION." Inorganic Chemistry **31**: 3534-3541.
- Al-Daher, R., N. Al-Awadhi, A. Yateem, M. T. Balba and A. ElNawawy (2001). "Compost soil piles for treatment of oil-contaminated soil." Soil & Sediment Contamination **10**: 197-209.
- Alexander, M. (2000). "Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants." Environmental Science & Technology **34**: 4259-4265.
- Asadullah, M., Y. Taniguchi, T. Kitamura and Y. Fujiwara (1998). "Direct carboxylation reaction of methane with CO by a Yb(OAc)(3)/Mn(OAc)(2)/NaClO/H<sub>2</sub>O catalytic system under very mild conditions." Applied Organometallic Chemistry **12**: 277-284.
- Barr, N., Y. Liang and R. W. Shaw (2012). Process used for recovering zinc from zinc-containing material e.g. oxidized ore, involves leaching zinc-containing material with alkaline lixiviant, stripping ammonia from leachate and recovering zinc from stripped liquor, METALLIC WASTE SOLUTIONS PTY LTD (META-Non-standard).
- Besalatpour, A. A., M. A. Hajabbasi and A. H. Khoshgoftarmanesh (2010). "Reclamation of a Petroleum-Contaminated Calcareous Soil Using Phytostimulation." Soil & Sediment Contamination **19**: 547-559.
- Bhargava, A., F. F. Carmona, M. Bhargava and S. Srivastava (2012). "Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals." Journal of Environmental Management **105**: 103-120.
- Bisone, S., J.-F. Blais and G. Mercier (2013). "Counter-Current Metal Leaching and Precipitation for Soil Remediation." Soil & Sediment Contamination **22**: 856-875.
- Bolan, N., A. Kunhikrishnan, R. Thangarajan, J. Kumpiene, J. Park, T. Makino, M. B. Kirkham and K. Scheckel (2014). "Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize?" Journal of Hazardous Materials **266**: 141-166.
- Buragohain, S., D. C. Deka and A. Devi (2013). "Fenton oxidation and combined Fenton-microbial treatment for remediation of crude oil contaminated soil in Assam - India." Environmental Science-Processes & Impacts **15**: 1913-1920.
- Cantin, P. (2000). Conception et mise au point d'un test de détermination du potentiel acidogène des sols contaminés au soufre. NQ51251 Ph.D., Université Laval (Canada).
- CCEM (2013). Consultation publique sur le plan de développement de Montréal, mémoire soumis par la Chambre de commerce de l'Est de Montréal.
- CEAEQ (2015). Various publications, Centre d'expertise et d'analyse environnementale du Québec, Gouvernement du Québec.

- Chang, Y. Y., H. Roh and J. K. Yang (2013). "Improving the clean-up efficiency of field soil contaminated with diesel oil by the application of stabilizers." Environmental Technology **34**: 1481-1487.
- Chen, C. T., A. N. Tafuri, M. Rahman and M. B. Foerst (1998). "Chemical oxidation treatment of petroleum contaminated soil using Fenton's reagent." Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering **33**: 987-1008.
- Chien, Y.-C. (2012). "Field study of in situ remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil on site using microwave energy." Journal of Hazardous Materials **199**: 457-461.
- Chung, N. and M. Alexander (1999). "Effect of concentration on sequestration and bioavailability of two polycyclic aromatic hydrocarbons." Environmental Science & Technology **33**: 3605-3608.
- Church, J. A. (1999). Hypochlorite bleach. Handbook of detergents, part A. surfactant sciences series: 619-629.
- Cyr, B. (1994). Biodegradation of organic contaminants in soil mass - heaped on sloped impervious surface, aerated and periodically irrigated with bacterial culture with drainage of heap and recycling of recovered water, BIOGENIE INC (BIOG-Non-standard).
- Cyr, B. (1995). Biodegradation appts. - for removal of organic contaminants in mass of particulate solids, esp. soils, BIOGENIE INC (BIOG-Non-standard).
- De Pasquale, C., E. Palazzolo, L. Lo Piccolo and P. Quatrini (2012). "Degradation of long-chain n-alkanes in soil microcosms by two actinobacteria." Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering **47**: 374-381.
- Deng, X., L. Chai, Z. Yang, C. Tang, H. Tong and P. Yuan (2012). "Bioleaching of heavy metals from a contaminated soil using indigenous *Penicillium chrysogenum* strain F1." Journal of Hazardous Materials **233**: 25-32.
- Dermont, G., M. Bergeron, G. Mercier and M. Richer-Lafleche (2008). "Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications." Journal of Hazardous Materials **152**: 1-31.
- Do, S. H., Y. J. Kwon and S. H. Kong (2010). "Effect of metal oxides on the reactivity of persulfate/Fe(II) in the remediation of diesel-contaminated soil and sand." Journal of Hazardous Materials **182**: 933-936.
- Ege, S. N. (1994). Organic Chemistry, Third Edition. Lexington, MA, D. C. Heath and Company.
- Eliason, R., J. Platz and H. J. Carlsen (1991). "MECHANISM OF OXIDATIVE DECARBOXYLATION OF SUBSTITUTED MANDELIC-ACIDS BY ALKALINE SODIUM-HYPOCHLORITE." Acta Chemica Scandinavica **45**: 491-493.
- Evangelou, M. W. H., M. Ebel and A. Schaeffer (2007). "Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents." Chemosphere **68**(6): 989-1003.
- Falciglia, P. P., M. G. Giustra and F. G. A. Vagliasindi (2011). "Soil texture affects adsorption capacity and removal efficiency of contaminants in ex situ remediation by thermal desorption of diesel-contaminated soils." Chemistry and Ecology **27**: 119-130.
- Falciglia, P. P., G. Urso and F. G. A. Vagliasindi (2013). "Microwave heating remediation of soils



contaminated with diesel fuel." Journal of Soils and Sediments **13**: 1396-1407.

Ferguson, S. H., A. Z. Woinarski, I. Snape, C. E. Morris and A. T. Revill (2004). "A field trial of in situ chemical oxidation to remediate long-term diesel contaminated Antarctic soil." Cold Regions Science and Technology **40**: 47-60.

Georgi, A., A. Reichl, U. Trommler and F. D. Kopinke (2007). "Influence of sorption to dissolved humic substances on transformation reactions of hydrophobic organic compounds in water. I. Chlorination of PAHs." Environmental Science & Technology **41**: 7003-7009.

Geranmayeh, A., A. Mowla, H. Rajaei, F. Esmaeilzadeh and J. F. Kaljahi (2012). "Extraction of hydrocarbons from the contaminated soil of Pazanan II production unit by supercritical carbon dioxide." Journal of Supercritical Fluids **72**: 298-304.

Goi, A., M. Trapido, N. Kulik, M. R. T. Palmroth and T. Tuhkanen (2006). "Ozonation and Fenton treatment for remediation of diesel fuel contaminated soil." Ozone-Science & Engineering **28**: 37-46.

Gong, X. B. (2012). "Remediation of weathered petroleum oil-contaminated soil using a combination of biostimulation and modified Fenton oxidation." International Biodeterioration & Biodegradation **70**: 89-95.

Guemiza, K., G. Mercier and J.-F. Blais (2015). "Pilot-Scale Decontamination of Small-Arms Shooting Range Soil Polluted with Copper, Lead, Antimony, and Zinc by Acid and Saline Leaching." Journal of Environmental Engineering **141**(1).

Guemiza, K., G. Mercier and J. F. Blais (2014). "Pilot-scale counter-current acid leaching process for Cu, Pb, Sb, and Zn from small-arms shooting range soil." Journal of Soils and Sediments **14**(8): 1359-1369.

Hong, K. J., S. Tokunaga and T. Kajiuchi (2000). "Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ashes by chelating agents." Journal of Hazardous Materials **75**: 57-73.

Hong, Y., H. Song and T. Karanfil (2013). "Formation of haloacetic acids from dissolved organic matter fractions during chloramination." Water Research **47**: 1147-1155.

Houben, D., J. Pircar and P. Sonnet (2012). "Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: Effects on metal leaching and phytoavailability." Journal of Geochemical Exploration **123**: 87-94.

Huot, R. and G.-Y. YRoy (1999). Chimie organique notions fondamentales. L'Ancienne-Lorette, Les Éditions Carcajou.

Im, Y., M. Jang, C. A. Delcomyn, M. V. Henley and J. D. Hearn (2011). "The effects of active chlorine on photooxidation of 2-methyl-2-butene." Science of the Total Environment **409**: 2652-2661.

Jackman, T. A. and C. L. Hughes (2010). "Formation of Trihalomethanes in Soil and Groundwater by the Release of Sodium Hypochlorite." Ground Water Monitoring and Remediation **30**: 74-78.

Jalali, M. and Z. V. Khanlari (2007). "Redistribution of fractions of zinc, cadmium, nickel, copper, and lead in contaminated calcareous soils treated with EDTA." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **53**: 519-532.

Khalladi, R., O. Benhabiles, F. Bentahar and N. Moulai-Mostefa (2009). "Surfactant remediation

of diesel fuel polluted soil." Journal of Hazardous Materials **164**: 1179-1184.

Lestan, D. and N. Finzgar (2007). "Leaching of pb contaminated soil using ozone/UV treatment of EDTA extractants." Separation Science and Technology **42**: 1575-1584.

Li, S. Y., X. H. Yang, R. L. Qiu and P. Wang (2003). "Contents and leaching of trihalomethane precursors in soils." Water Air and Soil Pollution **145**: 35-52.

Li, X., Y. Du, G. Wu, Z. Li, H. Li and H. Sui (2012). "Solvent extraction for heavy crude oil removal from contaminated soils." Chemosphere **88**: 245-249.

Li, X. G., X. T. Cao, G. Z. Wu, T. Temple, F. Coulon and H. Sui (2014). "Ozonation of diesel-fuel contaminated sand and the implications for remediation end-points." Chemosphere **109**: 71-76.

Liang, C. J. and Y. Y. Guo (2012). "Remediation of Diesel-Contaminated Soils Using Persulfate Under Alkaline Condition." Water Air and Soil Pollution **223**: 4605-4614.

Lim, J. E., M. Ahmad, S. S. Lee, C. L. Shope, Y. Hashimoto, K.-R. Kim, A. R. A. Usman, J. E. Yang and Y. S. Ok (2013). "Effects of Lime-Based Waste Materials on Immobilization and Phytoavailability of Cadmium and Lead in Contaminated Soil." Clean-Soil Air Water **41**: 1235-1241.

Lin, H. K., X. D. Man and D. E. Walsh (2001). "Lead removal via soil washing and leaching." Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society **53**(12): 22-25.

Liu, P.-W. G., S.-Y. Wang, S.-G. Huang and M.-Z. Wang (2012). "Effects of soil organic matter and ageing on remediation of diesel-contaminated soil." Environmental Technology **33**: 2661-2672.

Liu, W. and J. T. Groves (2010). "Manganese Porphyrins Catalyze Selective C-H Bond Halogenations." Journal of the American Chemical Society **132**: 12847-12849.

Liu, X., Z. Chen, L. Wang and J. Shen (2012). "Effects of metal ions on THMs and HAAs formation during tannic acid chlorination." Chemical Engineering Journal **211-212**(0): 179-185.

Lu, M., Z. Z. Zhang, W. Qiao, Y. M. Guan, M. Xiao and C. Peng (2010). "Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil by Fenton-like oxidation." Journal of Hazardous Materials **179**: 604-611.

Lu, M., Z. Z. Zhang, W. Qiao, X. F. Wei, Y. M. Guan, Q. X. Ma and Y. C. Guan (2010). "Remediation of petroleum-contaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton-like oxidation and biodegradation." Bioresource Technology **101**: 2106-2113.

Lundstedt, S., B. van Bavel, P. Haglund, M. Tysklind and L. Oberg (2000). "Pressurised liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils." Journal of Chromatography A **883**(1-2): 151-162.

Mansur, A. A., E. M. Adetutu, K. K. Kadali, P. D. Morrison, Y. Nurulita and A. S. Ball (2014). "Assessing the hydrocarbon degrading potential of indigenous bacteria isolated from crude oil tank bottom sludge and hydrocarbon-contaminated soil of Azzawiya oil refinery, Libya." Environmental Science and Pollution Research **21**(18): 10725-10735.

Mao, X., R. Jiang, W. Xiao and J. Yu (2015). "Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review." Journal of Hazardous Materials **285**: 419-435.

Mao, X., R. Jiang, W. Xiao and J. Yu (2015). "Use of surfactants for the remediation of

contaminated soils: A review." Journal of Hazardous Materials **285**: 419-435.

Maturi, K. and K. R. Reddy (2008). "Extractants for the Removal of Mixed Contaminants from Soils." Soil & Sediment Contamination **17**: 586-608.

Mikutta, R., M. Kleber, K. Kaiser and R. Jahn (2005). "Review: Organic matter removal from soils using hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, and disodium peroxodisulfate." Soil Science Society of America Journal **69**: 120-135.

Mikutta, R., M. Kleber, M. S. Torn and R. Jahn (2006). "Stabilization of soil organic matter: Association with minerals or chemical recalcitrance?" Biogeochemistry **77**: 25-56.

Moeller, S., S. Prikler and J. W. Einax (2010). "Pulse polarographic determination of the complexation capacity of various organic phosphonates of heavy metals with the aid of design of experiments." Microchemical Journal **96**(2): 296-300.

Nadupalli, S., N. Koorbanally and S. B. Jonnalagadda (2011). "Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Amaranth with Hypochlorite." Journal of Physical Chemistry A **115**: 7948-7954.

Niedan, V. W., F. Keppler, B. Ahlsdorf and H. F. Scholer (2003). "De novo formation of organochlorines in a sewage treatment plant." Biogeochemistry **62**: 277-287.

Nortcliff, S., H. Hulpke, C. G. Bannick, K. Terytze, G. Knoop, M. Bredemeier and H. Schulte-Bisping (2000). Soil, 1. Definition, Function, and Utilization of Soil. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Oeberg, G. and D. Bastviken (2012). "Transformation of Chloride to Organic Chlorine in Terrestrial Environments: Variability, Extent, and Implications." Critical Reviews in Environmental Science and Technology **42**: 2526-2545.

Oh, S. Y. and D. S. Shin (2014). "Treatment of Diesel-Contaminated Soil by Fenton and Persulfate Oxidation with Zero-Valent Iron." Soil & Sediment Contamination **23**: 180-193.

Padmavathiamma, P. K. and L. Y. Li (2007). "Phytoremediation technology: Hyper-accumulation metals in plants." Water Air and Soil Pollution **184**(1-4): 105-126.

Papassiopi, N., S. Tambouris and A. Kontopoulos (1999). "Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching." Water Air and Soil Pollution **109**(1-4): 1-15.

Parat, C., J. Leveque, S. Dousset, R. Chaussod and F. Andreux (2003). "Comparison of three sequential extraction procedures used to study trace metal distribution in an acidic sandy soil." Analytical and Bioanalytical Chemistry **376**: 243-247.

Peroxide, U. S. (2015). In-situ soil and groundwater treatment - ISCO - using hydrogen peroxide: available from: <http://www.h2o2.com/>.

Peters, R. W. (1999). "Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils." Journal of Hazardous Materials **66**: 151-210.

Pfoertner, K.-H. and T. Oppenländer (2000). Photochemistry. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Querci, C., S. Strologo and M. Ricci (1990). "NICKEL(SALEN) CATALYZED CHLORINATION OF SATURATED-HYDROCARBONS BY SODIUM-HYPOCHLORITE." Tetrahedron Letters **31**: 6577-6580.

- Renneberg, A. J. and M. J. Dudas (2002). "Calcium hypochlorite removal of mercury and petroleum hydrocarbons from co-contaminated soils." Waste Management & Research **20**: 468-475.
- Reynier, N., J.-F. Blais, G. Mercier and S. Besner (2014). "Decontamination of metals, pentachlorophenol, and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans polluted soil in alkaline conditions using an amphoteric biosurfactant." Environmental Technology **35**: 177-186.
- Robinson, J. P., S. W. Kingman, C. E. Snape, H. Shang, R. Barranco and A. Saeid (2009). "Separation of polyaromatic hydrocarbons from contaminated soils using microwave heating." Separation and Purification Technology **69**: 249-254.
- Saldana, M. D. A., V. Nagpal and S. E. Guigard (2005). "Remediation of contaminated soils using supercritical fluid extraction: A review (1994-2004)." Environmental Technology **26**: 1013-1032.
- Schramel, O., B. Michalke and A. Kettrup (2000). "Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures." Science of the Total Environment **263**: 11-22.
- Schultz, H., G. Bauer, E. Schachl, F. Hagedorn and P. Schmittinger (2000). Potassium Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Serrano, A. and M. Gallego (2006). "Continuous microwave-assisted extraction coupled on-line with liquid-liquid extraction: Determination of aliphatic hydrocarbons in soil and sediments." Journal of Chromatography A **1104**: 323-330.
- Siregar, A., M. Kleber, R. Mikutta and R. Jahn (2005). "Sodium hypochlorite oxidation reduces soil organic matter concentrations without affecting inorganic soil constituents." European Journal of Soil Science **56**: 481-490.
- Smulders, E. and E. Sung (2000). Laundry Detergents, 2. Ingredients and Products. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Tarr, M. A. and M. E. Lindsey (2002). Organic pollutants oxidizing method for sample involves chelating catalytic metal in sample with cyclodextrins and derivatized cyclodextrins, UNIV NEW ORLEANS RES & TECHNOLOGY FOUND (UYNE-Non-standard).
- Tessier, A., P. G. C. Campbell and M. Bisson (1979). "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals." Analytical Chemistry **51**(7): 844-851.
- Toffoletto, L., L. Deschenes and R. Samson (2005). "LCA of ex-situ bioremediation of diesel-contaminated soil." International Journal of Life Cycle Assessment **10**: 406-416.
- Troxler, W. L., J. J. Cudahy, J. J. Yezzi, R. P. Zink and S. I. Rosenthal (1993). "TREATMENT OF NONHAZARDOUS PETROLEUM-CONTAMINATED SOILS BY THERMAL-DESORPTION TECHNOLOGIES." Journal of the Air & Waste Management Association **43**: 1512-1525.
- Tsai, T.-T., J. Sah and C.-M. Kao (2010). "Application of iron electrode corrosion enhanced electrokinetic-Fenton oxidation to remediate diesel contaminated soils: A laboratory feasibility study." Journal of Hydrology **380**(1-2): 4-13.
- Tsitonaki, A., B. Petri, M. Crimi, H. Mosbaek, R. L. Siegrist and P. L. Bjerg (2010). "In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review." Critical Reviews in Environmental Science and Technology **40**(1): 55-91.

- Tuin, B. J. W. and M. Tels (1990). "REMOVING HEAVY-METALS FROM CONTAMINATED CLAY SOILS BY EXTRACTION WITH HYDROCHLORIC-ACID, EDTA OR HYPOCHLORITE SOLUTIONS." Environmental Technology **11**: 1039-1052.
- Udovic, M. and D. Lestan (2009). "Pb, Zn and Cd mobility, availability and fractionation in aged soil remediated by EDTA leaching." Chemosphere **74**: 1367-1373.
- Urum, K., S. Grigson, T. Pekdemir and S. McMenamy (2006). "A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils." Chemosphere **62**: 1403-1410.
- Urum, K., T. Pekdemir and M. Copur (2004). "Surfactants treatment of crude oil contaminated soils." Journal of Colloid and Interface Science **276**: 456-464.
- Usman, M., P. Faure, K. Hanna, M. Abdelmoula and C. Ruby (2012). "Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination." Fuel **96**: 270-276.
- Weast, R. C. and M. J. Astle (1980). CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data. Boca Raton, Fla., CRC Press.
- Weast, R. C. and M. J. Astle (1980). CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data. Boca Raton, Fla., CRC Press.
- Wenger, K., A. Kayser, S. K. Gupta, G. Furrer and R. Schuln (2002). "Comparison of NTA and elemental sulfur as potential soil amendments in phytoremediation." Soil & Sediment Contamination **11**(5): 655-672.
- Wu, G., X. Li, F. Coulon, H. Li, J. Lian and H. Sui (2011). "Recycling of solvent used in a solvent extraction of petroleum hydrocarbons contaminated soil." Journal of Hazardous Materials **186**(1): 533-539.
- Xi, Y., X. Wu and H. Xiong (2014). "Solidification/Stabilization of Pb-contaminated Soils with Cement and Other Additives." Soil & Sediment Contamination **23**: 887-898.
- Xu, J., T. Pancras and T. Grotenhuis (2011). "Chemical oxidation of cable insulating oil contaminated soil." Chemosphere **84**: 272-277.
- Xue, S., K. Wang, Q.-L. Zhao and L.-L. Wei (2009). "Chlorine reactivity and transformation of effluent dissolved organic fractions during chlorination." Desalination **249**: 63-71.
- Xue, S., Q. Zhao, L. Wei and T. Jia (2008). "Trihalomethane formation potential of organic fractions in secondary effluent." Journal of Environmental Sciences-China **20**: 520-527.
- Yen, C. H., K. F. Chen, C. M. Kao, S. H. Liang and T. Y. Chen (2011). "Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants." Journal of Hazardous Materials **186**: 2097-2102.
- Yip, T. C. M., D. C. W. Tsang and I. M. C. Lo (2010). "Interactions of chelating agents with Pb-goethite at the solid-liquid interface: Pb extraction and re-adsorption." Chemosphere **81**: 415-421.
- Yu, D. Y., N. Kang, W. Bae and M. K. Banks (2007). "Characteristics in oxidative degradation by ozone for saturated hydrocarbons in soil contaminated with diesel fuel." Chemosphere **66**: 799-807.
- Zhang, T., J.-M. Liu, X.-F. Huang, B. Xia, C.-Y. Su, G.-F. Luo, Y.-W. Xu, Y.-X. Wu, Z.-W. Mao

- and R.-L. Qiu (2013). "Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils using new selective EDTA derivatives." Journal of Hazardous Materials **262**: 464-471.
- Zhang, T., H. Wei, X.-H. Yang, B. Xia, J.-M. Liu, C.-Y. Su and R.-L. Qiu (2014). "Influence of the selective EDTA derivative phenyldiaminetetraacetic acid on the speciation and extraction of heavy metals from a contaminated soil." Chemosphere **109**: 1-6.
- Zhang, W., L. Tong, Y. Yuan, Z. Liu, H. Huang, F. Tan and R. Qiu (2010). "Influence of soil washing with a chelator on subsequent chemical immobilization of heavy metals in a contaminated soil." Journal of Hazardous Materials **178**: 578-587.
- Zhao, S., X. Shang and L. Duo (2013). "Accumulation and spatial distribution of Cd, Cr, and Pb in mulberry from municipal solid waste compost following application of EDTA and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>." Environmental Science and Pollution Research **20**(2): 967-975.
- Zimmermann, M., J. Leifeld, S. Abiven, M. W. I. Schmidt and J. Fuhrer (2007). "Sodium hypochlorite separates an older soil organic matter fraction than acid hydrolysis." Geoderma **139**: 171-179.
- Zou, Z., R. Qiu, W. Zhang, H. Dong, Z. Zhao, T. Zhang, M. Wei and X. Cai (2009). "The study of operating variables in soil washing with EDTA." Environmental Pollution **157**: 229-236.